ÜBER DIE HYDROGENISATION UNGESÄTTIGTER ORGANISCHER VERBINDUNGEN DURCH PALLADIUM-WASSERSTOFF UND DIE ANTIKATALYTISCHE WIRKUNG VON FREMDSTOFFEN AUF DEN HYDROGENISIERUNGSPROZESS.

Dissertation

von

ARTHUR KARL



-:oOo:-



Erlangen:
Druck der Universität

1911

[illegible]

Meiner lieben Mutter

in Dankbarkeit

gewidmet

Theoretischer Teil.

Katalytische oder Kontaktwirkungen waren schon in früher Zeit beobachtet worden, doch drang man damals in die Frage nach dem Grunde dieser Vorgänge nicht tiefer ein. Erst im Jahre 1806 befassten sich Clément und Désormes[1]) eingehender mit genannter Erscheinung beim Studium der Schwefelsäurebildung, sowie Kirchhoff[2]) 1811 gelegentlich von Versuchen über die Verzuckerung der Stärke Katalytische Wirkungen wurden ferner von H. Davy[3]) anlässlich seiner Bemühungen um die Konstruktion einer Sicherheitslampe für Kohlenminen am Platin und Palladium und im Anschluss daran von E. Davy[4]) und Döbereiner[5]) bei Herstellung eines Platinfeuerzeuges eingehender beobachtet und beschrieben. Thénard machte derartige Wahrnehmungen bei seinen Untersuchungen über die freiwillige Zersetzung des Wasserstoffsuperoxyds durch die meisten Metalle Dulong und Thénard[6]) zeigten 1828, dass alle Metalle, aber auch Körper wie Kohle, Bimsstein, Bergkrystall u. s. w. das Vermögen in stärkerem oder geringerem Grade besitzen, direkt Gase zu vereinigen, wenn ihre Temperatur bedeutend erhöht wird. Fusinieri[7]) hat 1824 ebenfalls auf letztgenannte Erscheinungen hervorgerufen durch Platin aufmerksam gemacht. Faraday[8]) berichtete 1834, dass chemi-

1) Annal. de Chimie 59, 329
2) Ostwald, Dekanatsprogramm, Leipzig, 1898
3) Phil Mag 50, 22 1817.
4) Phil. Mag 56 1820
5) Schweigg Journ. 38, 321 1823
6) Annal phys chim 24, 380. 1823
7) Giornale de fisica 1825, 8 259
8) Annal. der Chem u Phys 33, 149. 1834

sche Vorgänge bei Anwesenheit von Gold, Platin und Palladium in lebhafter Reaktion zu Tage treten, welch letztere ohne deren Beisein nicht wahrzunehmen ist. Er führt diese Wirkung auf »eine vollkommen saubere, metallische Oberfläche des Platins bezw. sonstigen Katalysators« zurück Faraday erkannte ferner, dass Platinplatten schon durch Liegen an der Luft infolge Ablagerung fremder Stoffe auf ihrer Oberfläche an Wirkungswert einbüssen. Mitscherlich beobachtete 1834 Kontaktwirkungen bei seinem klassisch gewordenen Versuch der Aetherbildung, Liebig und Wöhler 1839 beim Zerfall des Amygdalins durch das Ferment Emulsin. Liebig hatte zudem bereits 1829 bei einer genauen Untersuchung des Platinmohres eine Theorie der Berührungserscheinungen aufgestellt, nach welcher »ebenso wie beim pyrophorischen, feinverteilten Eisen durch latente Wärme besitzenden Sauerstoff auch im Platinschwarz durch die blosse Verdichtung des Wasserstoffs Wärme frei wird«. Doch erst Berzelius[1]) fasste 1837 diese chemischen Kräfte unter dem Namen »katalytische Kraft« zusammen und führte für derartige Reaktionen das Wort »Katalyse« ein. Berzelius gibt folgende Definition· »Die katalytische Kraft scheint darin zu bestehen, dass Körper durch ihre blosse Gegenwart und nicht durch ihre Verwandtschaft die bei dieser Temperatur schlummernden Verwandtschaften zu erwecken vermögen, sodass zufolge derselben in einem zusammengesetzten Körper die Elemente sich in solchen anderen Verhältnissen ordnen, durch welche eine grössere elektrochemische Neutralisierung hervorgebracht wird«

Damit war ein neues Forschungsgebiet gegeben, auf dem eine Reihe von Chemikern und Physikern weiterarbeitete. Besonders Schönbein[2]) beschäftigte sich eingehend mit diesen Forschungen und verwandte zu deren Studium das Wasserstoffsuperoxyd. Er gelangte zu dem Schlusse, dass alle organischen Fermente ebenso wie die Metalle Platin, Gold, Silber, Iridium u. a. Wasserstoffsuperoxyd zerlegen und eine

1) Berz. Jahresber 237 1837.
2) Journal f pr. Chem. 75/97, 89/344, 89/32 u 325

Reihe anderer katalytischer Reaktionen hervorzurufen im Stande sind. Schönbein bezeichnete die Platinkatalyse des Wassersuperoxyds als »das Vorbild aller Gährungen«. Durch Wilhelmy 1850, Berthelot 1862, hauptsächlich aber durch Guldberg und Waage 1867, van t'Hoff 1884, sowie später durch Ostwald und Arrhenius wurde gezeigt, welch bedeutende Rolle die Zeit bei der Beurteilung und Messung der chemischen Vorgänge spiele. Es erschienen alsbald zahlreiche Arbeiten über die Kontaktwirkungen, von denen besonders zu erwähnen sind die Untersuchungen von M. P. de Wilde[1]) über Aethanbildung aus Aethylen, von M. Traube[2]) über Aktivierung des Sauerstoffs. Löw[3]) verwendete fein verteilten sehr wirksamen Platinmohr bei der katalytischen Bildung von Ammoniak aus Nitraten, von salpetriger Säure und Ammoniak aus freiem Stickstoff und bei der katalytischen Spaltung des salpetrisauren Ammoniaks. 1894 endlich gab Ostwald[4]) seine klassische und jetzt allgemein geltende Definition über das Wesen der Katalyse ab »Sie ist die (eventuell auch negative) Beschleunigung eines langsam verlaufenden chemischen Prozesses durch die Gegenwart eines fremden Stoffes, letzterer, der Katalysator, bleibt dabei unverändert und wirkt in schon verhältnismässig sehr geringer Menge«.

Die nun folgenden Arbeiten Bredigs[5]) (anorganische Fermente) mit seinen Schülern Müller von Berneck, Ikeda, Ernst und Reinders haben zum Gegenstand der Forschung hauptsächlich Bredigs colloidales Platin und Gold, deren beschleunigender Einfluss auf die Zersetzung des Wasserstoffsuperoxyds unter den verschiedensten Bedingungen eingehend geprüft wurde. G. Bredig und C. Ernst[6]) beschrie-

---

1) Ber d chem Ges. 7, 352 (1874).
2) Ber d chem Ges 15 a. 222, 659, 742, b 2325, 2421, 2854 (1882), 16 a. 123, 463, 1201 (1883), 17 b 1894 (1885), 19 c 821 (1887), 21 a. 1496, c 378 (1889)
3) Ber. d. chem. Ges XXIII. 289 (1890)
4) Ostwald, Naturw. Rundschau 16, 42, 43 (1901)
5) Zeitschr f physik Chemie 31 258 (1899), 37, 1 (1901), 37, 3 (1901) u. phys. Zeitschr. 2, 1 (1900), 1, 259
6) Phys Ber. 36, 266, 37 1901

ben die Katalyse des Knallgases durch colloidales Platin

Alle die erwähnten katalytischen Vorgänge sind zurückzuführen auf Oberflächenwirkungen, sog. Diffussionsprozesse, und dementsprechend sind feinst verteilte Stoffe mit grosser Oberfläche besonders geeignet für katalytische Prozesse. Solche Stoffe sind vor Allem die *colloidalen Verbindungen*, die in neuerer Zeit vielfach zu Versuchen über Katalyse verwendet wurden.

Schon in der Mitte des vorigen Jahrhunderts war beobachtet worden, dass chemische Elemente und Verbindungen, die bisher als in Wasser unlösbar galten, unter gewissen Bedingungen in Lösung zu gehen vermögen, welch letztere sich aber von einer gewöhnlichen dadurch unterscheidet, dass sie im durchfallenden Lichte eine klare Flüssigkeit darstellt, im reflektierten Licht jedoch opalisiert Genannte Lösungen lassen sich wie gewöhnliche filtrieren und wurden später als »*colloidal*« bezeichnet

Der englische Forscher Graham wies nämlich 1861 nach, dass man gelöste Stoffe hinsichtlich ihres Verhaltens tierischen Membranen gegenüber in zwei Gruppen einteilen kann, in *Kristalloide*, die mit messbarer Geschwindigkeit durch die tierische Membran in reines Wasser diffundieren und in den kristallinischen Zustand überzugehen vermögen, sodann in *Colloide*, die erstere Eigenschaft nur in ganz geringem Masse besitzen und amorph sind. *Graham* nannte die Lösungen der Colloide in Wasser Hydrosole im Gegensatz zu den in organischen Flüssigkeiten wie Alkohol, Benzol, Glycerin, Aether, colloidal löslichen Stoffen, den Organosolen Er fand auch, dass jedes Colloid durch Zusatz gewisser Stoffe, wie Säuren, Basen und Salze, in einen gallertartigen unlöslichen Zustand übergehen kann und teilte nach Löslichkeit und Unlöslichkeit die Colloide in Sole und Gele ein Das Verhalten der colloidalen Lösungen Zerstreuung eines einfallenden Lichtkegels, Polarisation des durchgehenden natürlichen Lichtes — sog *Tyndallsches Phänomen* — weist darauf hin, dass man es nicht mit wahren Lösungen, sondern nur scheinbaren, sog. Pseudolösungen, zu tun hat, in

denen die einzelnen Teilchen so fein suspendiert sind, dass sie nur mit geeigneten optischen Hilfsmitteln und Apparaten sichtbar gemacht werden können. Erst durch die Erfindung des Ultramikroskopes von H. Siedentopf und B Zsigmondy[1]) war es möglich, die feinsuspendierten ultramikroskopischen Teilchen dem Auge wahrnehmbar zu machen, während im Gegensatz hierzu die Lösung eines Kristalloids völlig klar bleibt Im Laufe der Zeit gelang es nun, Metalle und deren Hydroxyde, Oxyde, Sulfide, Phosphate, Silikate und andere Verbindungen in colloidale Form überzuführen und zwar erhielt man diese Substanzen nicht nur als Hydrosole, sondern manche auch als Organosole Von den verschiedensten Methoden, die zur Darstellung dieser flüssigen Hydrosole und Organosole führten, sei hier die von Bredig[2]) und Th. Svedberg[3]) auf elektrischer Kathodenzerstäubung beruhende angeführt. Durch Zerstäubung von Metalldrähten in reinem destillierten Wasser gelang es so Bredig diese Metalle als Hydrosole zu erhalten. Svedberg, der die Metalle in verschiedenen organischen Lösungsmitteln zerstäubte, gelangte zu den entsprechenden Organosolen. Diese sehr reinen Sole und Organosole zeichnen sich durch grosse Empfindlichkeit aus. Es gelingt nicht, sie etwa durch Eindampfen zu koncentrieren und schon kleine Mengen von Elektrolyten bewirken in diesen Solen Ausflockung. Beständige Colloide wurden dagegen erhalten, als man die sogenannten Schutzcolloide anwandte C A. Lobry de Bruyn[4]) wies zuerst nach, dass in wässerigen Gelatinelösungen, welche Silbernitrat enthalten, auf Zusatz von Chlor-, Brom- und Jodkali oder andere Silber fällenden Agentien keine Niederschläge erfolgen, sondern dass die dabei entstehenden unlöslichen Silberverbindungen in der Gelatinelösung colloidal gelöst bleiben In ähnlicher

---

1) Annal Phys. (4) 10, 1—39, 1903

2) Zeitschr für angew Chem. 1898, 951—954, Zeitschr f. Elekt. 4, 514—515, 1898, Anorg Fermente, Leipzig 1901 (daselbst p 22—24 die ältere Literatur üb. elektr Zerstäubung)

3) Ber d chem Ges 38, 3616—3620, 1905 39, 1705—1714, 1906 (39, 1713, 1906) 4375, 1909

4) Rec. Trav chim Pays-Bas 19, 236—249

Weise wandten auch E. v Meyer und A. Lothermoser[1]) zum Stabilisieren ihrer flüssigen Metallsole einen Zusatz von Eiweisslösung an Der Versuch, die Sole auch in fester, haltbarer Form zu gewinnen, gelang jedoch erst C. Paal[2]), der als Schutzcolloide die durch alkalische Hydrolyse des Eiweisses als lösliche Natriumsalze entstehende Protalbin- und Lysalbinsäure anwandte. Paal stellte in Gemeinschaft mit seinen Schülern auf diese Weise eine grosse Anzahl colloidaler Elemente und ihrer unlöslichen Verbindungen in Form der festen wasserlöslichen Sole dar. Unter diesen haben die colloidalen von Paal und Amberger[3]) dargestellten Platinmetalle besondere Bedeutung gewonnen, da sie sich nach verschiedenen Richtungen hin für katalytische Versuche als ganz besonders geeignet erwiesen Schon Bredig (l. c.) hat mit seinen auf elektrischem Wege hergestellten Metallsolen die Wasserstoffperoxydkatalyse eingehend untersucht Paal und Amberger zeigten, dass die nach ihrer Methode erhaltenen colloidalen Platinmetalle ebenso wie die Bredigschen schon in minimalen Mengen Wasserstoffperoxyd zu zersetzen vermögen. Ganz besonders wichtig wurde das colloidale Palladium und zwar wegen seiner Eigenschaft, das circa 2000fache Volumen Wasserstoff in Form des colloidalen Palladiumwasserstoffs zu absorbieren. Dieser ist befähigt, den Wasserstoff auf reduzierbare Substanzen zu übertragen und es wurden auf diesem Wege nicht nur Nitroverbindungen, sondern auch die verschiedensten anderen ungesättigten organischen Verbindungen hydrogenisiert.

Mit J. Gerum[4]) zeigte C. Paal, dass die NO_2 Gruppe und die doppelte Kohlenstoffbindung C = C leicht hydriert werden, wie z. B. bei Zimmtsäure und

---

1) Journ f prakt Chem (2) 56, 241—247, 1897

2) Ber d. chem. Ges. 35, 2224, 2236 (1902), 37, 124 (1904); 38, 526, 534, 1398 (1905), 39, 1550 (1906), 40, 1392 (1907); 35, 2206, 2219 (1902), 39, 1545 (1906), 37, 3862 (1904), 35, 2195 (1902)

3) Ber d chem Ges 37a, 132 (1904), 38a, 1406, 38a, 526 (1905)

4) Ber d chem Ges 40,2 2209 (1907), 41, 818, 2273 (1908). Gerum, Katal. Wirkungen colloidaler Metalle der Platingruppe, Inaug. Dissert, Erlangen 1908.

Zimmtsäureester, schwerer bei Fumar- und Maleinsäure. Die Aldehydgruppe $C\langle^{H}_{O}$ wird leicht reduziert beim Benzaldehyd. Der Rest $-\underset{\displaystyle H}{\underset{|}{C}} = N - OH$ im Benzaldoxim wurde hydriert. Ebenso wurde auch die Nitrilgruppe in verschiedenen organischen Verbindungen reduziert.

Daran schloss sich eine Arbeit von C. Paal und K. Roth[1]), welche die Reduktion der Fettsäuren und Fette zum Gegenstand hatte. So gelang auf diese Weise die Reduktion der Oelsäure, einer Reihe von Fetten wie Rizinusöl, Sesam-, Baumwollsamen-, Oliven-, Croton- und Leinöl, sowie von Leberthran, Butter, Schweinefett und Oleomargarine. Ferner reduzierten C. Paal und W. Hartmann[2]) mit dem nach C. Paal dargestellten colloidalen Palladium und Wasserstoff das Aethylen, und stufenweise die Phenylpropiolsäure. Ferner berichteten sie über die Knallgaskatalyse mittels colloidalen Palladiums.

Bereits Thénard[3]) wies nach, dass die katalytische Wirkung eines Platindrahtes durch Eintauchen desselben in Quecksilber nach fünf Minuten zerstört wird, ausserdem stellte Faraday die verzögernde und hemmende Wirkung verschiedener Flüssigkeiten und Gase z. B. Kohlenoxyd, Schwefelwasserstoff, Phosphorwasserstoff, Aethan auf die Knallgaskatalyse fest. Schönbein[4]) beobachtete, dass Blausäure die katalytische Wirkung der Blutkörperchen fast ganz aufhebt und Schlossberger[5]) zeigte, dass das Gährungsvermögen der Hefe durch Blausäure vernichtet wird. In den klassischen Arbeiten Bredigs und seiner Schüler (l. c.) wurde sowohl bei der Wasserstoffsuperoxydkatalyse als bei der Knallgaskatalyse des Platins, die Vergiftung bezw. Lähmung der katalyti-

1) Chem. Ber. 2, 2239, 3, 2930 (1909).
2) Hartmann, Katal. Wirkungen colloidaler Metalle der Platingruppe, Inaug.-Dissert., Erlangen 1910.
3) Annal. phys. chim. 24, 380, 1823.
4) Journ. f. pr. Chem. (1) 105, 202.
5) Liebigs Annal. 153, 154.

schen Kraft desselben durch die bekannten Blut- und Atmungsgifte Blausäure, Schwefelwasserstoff, Quecksilberchlorid, schweflige Säure u s w untersucht. E. Buchner[1]) bewies, dass durch Blausäure die katalytische Wirkung des Hefeenzyms ganz ausgeschaltet wird, sich jedoch der Hefepresssaft durch Einleiten von Luft wieder erholt und dann seine katalytische Kraft wieder betätigt. C. Paal und J Gerum[2]) hatten sowohl bei Adsorptionsversuchen mit Wasserstoff als auch bei Reduktionsversuchen (Fumarsäure) eine mehr oder minder starke Lähmung, gelegentlich der Reduktion des Benzonitrils auch eine Erholung des colloidalen Palladiums hinsichtlich seiner katalytischen Wirksamkeit beobachtet

Im Anschlusse an die Versuche von C. Paal und K Roth (l c.) über die Reduktion der Fette veranlasste mich Herr Professor Dr. C Paal Versuche zur Vereinfachung dieser Methode anzustellen Das Verfahren von C. Paal und K. Roth mit colloidalem Palladium ist technisch unbrauchbar wegen der umständlichen Darstellung dieses Colloids, ferner aus dem Grunde, weil die Fettsäuren und Fette nur als Lösung oder Emulsion mit arabischem Gummi und Wasser Verwendung finden können, daher grosse Mengen von Flüssigkeit nötig sind, ausserdem aber, weil nach jedem Versuch der Katalysator bei Isolierung der Reduktionsprodukte durch Gelbildung unwirksam wird

Die Fette addieren infolge ihres Gehaltes an Glycerinestern ungesättigter Säuren leicht Halogene; gegen Wasserstoff aber verhalten sie sich indifferent bei Fehlen einer wirksamen Kontaktsubstanz als Wasserstoffüberträger. Tissier[3]) behauptete zwar, dass durch nascierenden Wasserstoff Oelsäure zu gesättigter Stearinsäure reduziert werde, doch S. Freundlich und O. Rosauer[4]) widerlegten diese Ansicht. Oelsäure wird nur durch Jodwasserstoffsäure und Phosphor bei 200° in Stearinsäure übergeführt.

---

1) Ber d chem. Ges 31, 570, 30, 2672

2) J Gerum, katalytische Wirkungen colloidaler Metalle der Platingruppe. Inaug.-Dissert. Erl. 1908 pag. 36, 67, 76, 90

3) Chem. Zeitg. 1899, 23, 822.

4) Chem Zeitg 1900, 24, 566

Die Anwendung alkalischer und saurer Reduktionsmittel ist wegen deren verseifender Wirkung auf Fette nicht angebracht. C. Paal und K. Roth[1]) zeigten ferner, dass sich auch neutrale Reduktionsmittel wie Aluminiumamalgam auf alkohollösliche Fette (Rizinusöl) bei wochenlanger Versuchsdauer als wirkungslos erwiesen.

Eine Methode also, die es ermöglicht, geringwertige, flüssige Fette, deren Konsistenz durch die Glyceride der Oelsäure und anderer ungesättigter Säuren bedingt ist, auf einfache und zugleich billige Weise in das feste Tristearin bezw. Glyceride gesättigter Säuren überzuführen, hätte technische Bedeutung.

Ich bin daher auf Veranlassung von Prof. Dr. Paal dazu übergegangen, Palladium als Kontaktsubstanz in einer Form anzuwenden, die es gestattet, Fette und Fettsäuren direkt ohne Lösungs- oder Emulgierungsmittel zu hydrogenisieren. Derartige Versuche sind bereits mit Nickelpulver gemacht worden von Leprince und Silvecke[2]), nach welchen in Anlehnung an die Methode von Sabatier und Senderens[3]) in die zu reduzierenden, im Oelbad erhitzten und mit Nickelpulver versetzten Fette Wasserstoff eingeleitet wird. Ebenso reduzierte E. Erdmann[4]) Leinölsäure, indem er Bimssteinstücke mit fein verteiltem metallischen Nickel präparierte, die Säure auftropfte, erhitzte und Wasserstoff darüber leitete. Aber bei diesen Methoden ist eine Temperatur von über 150° nötig und damit die Gefahr der Zersetzung der zu reduzierenden Substanzen verbunden. J. Petersen[5]) und S. Fokin[6]) reduzierten Oelsäure durch kathodische Hydrierung unter Anwendung platinierter, mit Palladiumschwarz präparierter, oder sonst aus verschiedenen Metallen bestehender Kathoden. Aber der Erfolg ist sehr von den Versuchsbedingungen abhängig.

---

1) K. Roth, katalyt. Redukt. d. Fette, Inaug.-Diss. Erlangen, 1909 pag. 48.
2) Chem. Zentralbl. 1903 I. 1199.
3) Chem. Zentralbl. 1902 II. 17, 503.
4) Ber. d. chem. Ges. I. 1334, 1909.
5) Chem. Zentralbl. 1905 II. 304.
6) Chem. Zentralbl. 1906 II. 758.

S. Fokin[1]) erhielt ferner durch Einleiten von Wasserstoff bei gewöhnlicher Temperatur in eine mit Palladium- oder Platinschwarz versetzte ätherische Lösung von Oelsäure bis zu 90 % Ausbeute an roher Stearinsäure. Skita[2]) reduzierte α, β ungesättigte Ketone und Aldehyde, indem er die alkoholische Lösung der zu reduzierenden Substanzen mit einer solchen von Palladiumchlorür und arabischem Gummi in Wasser versetzte und Wasserstoff hineinpresste In neuester Zeit berichtet R. Willstätter[3]) über Reduktion einer Anzahl ungesättigter Verbindungen, so des Cholesterins, sowie des Dimethylgranatanis zu Dimethylaminocycklooctan und des Oelsäureesters Er benutzt dazu ein nach der Methode O. Loew[4]) dargestelltes Platinschwarz mit einem Gehalt an festem Platinhydrosol.

Letztere Verfahren mit fein verteiltem Platin sind technisch ebenfalls ungeeignet wegen Benötigung von bedeutenden Mengen an Platin, $^1/_8$—$^1/_5$ vom Gewicht der zu reduzierenden Substanzen, was zu grosse Kosten verursachen würde.

Auf Anraten von Herrn Professor Dr. C Paal überzog ich nun Metalle in gepulverter Form mit metallischem Palladium in möglichst feiner Verteilung auf dem im experimentellen Teile angegebenen Wege und reduzierte die Fette bezw ungesättigten Fettsäuren in einer Wasserstoffatmosphäre, anfangs bei gewöhnlicher, nach einiger Zeit bei etwas höherer 50° bis 60°, höchstens 70° nicht übersteigenden Temperatur Ich fand dabei, dass gewisse Metalle, ja die grösste Anzahl derselben sich als Antikatalysatoren erwiesen Sodann präcipitierte ich auf Metallhydroxyden und -karbonaten Palladiumhydroxydul, fällte ferner letztgenannte Verbindung mittels verdünnter Sodalösung auf fein gepulverten, chemisch indifferenten Körpern mit grosser Oberfläche, nachdem sie mit Palladiumchlorürlösung durchtränkt waren. Durch

---

1) l c. u. chem. Zentralbl. 1907, I 324, II 1324. Zeitschr für angew Chemie 22, 1496, 1909 Zeitschr für analyt. Chemie 48, 337 1909.

2) Ber. d chem. Ges 2, 1627 (1909)

3) Ber. d chem Ges 40, 41, 1475 u. 2199 (1908) 6, 1171 u 1176 (1910).

4) Ber d. chem. Ges 23, 289 (1890)

leichtes Erwärmen in einer Wasserstoffatmosphäre wurde das Palladiumhydroxydul zu feinst verteiltem metallischen Palladium reduziert. Auch gewisse Metallhydroxyde und -karbonate, sowie bestimmte, versuchsweise angewandte Lösungsmittel der Fette, wie Aceton, Benzol, Chloroform, erwiesen sich mehr oder minder als antikatalytisch und übten eine schwächende Wirkung auf das Katalysierungsvermögen des Palladiums aus. Mit den Metallhydroxyden-karbonaten und chemisch indifferenten Körpern als Katalysatorträgern wurden ebenfalls die vorher genannten Reduktionen der Fette vollzogen, zuerst im Kleinen in dem später beschriebenen, mit Wasserstoff gefüllten Schüttelrohr, hierauf in grösserem Massstabe in einem Autoclaven mit Rührwerk bei höherem Atmosphärendruck und einer 60—70° nicht übersteigenden Temperatur.

Experimenteller Teil.

Meine Arbeit zerfällt in folgende Abschnitte
Reduktion der Fettsäuren und Fette:

I. Im Kleinen mittels Schüttelrohr
- a) mit Metallen,
- b) mit Metallhydroxyden-, oxyden u. karbonaten,
- c) mit chemisch indifferenten Stoffen als Katalysatorträgern

II. in grosserem Massstabe und bei höheren Drucken unter Verwendung eines Autoclaven.

Zu den Versuchen im Schüttelrohr benützte ich Oelsäure, Leberthran und Baumwollsamenöl, da es mir nicht darauf ankam, möglichst vielerlei Fette zu reduzieren. Dieser Arbeit hatten sich bereits C. Paal und K. Roth (l. c) unterzogen. Ich wollte nur geeignete Katalysatorträger zur Reduktion von Fettsäuren und Fetten im Allgemeinen finden und erproben.

Erst bei den Autoclavenversuchen wandte ich einige bisher noch nicht reduzierte Fettsäuren, wie Leinölsäure, Sojabohnenölsäure und Rizinusölsäure an. Die katalytische Reduktion verlief auch bei diesen Säuren glatt.

Alle Fette ohne Ausnahme enthalten neben den Glyceriden der gesättigten auch solche der ungesättigten Fettsäuren Diese unterscheiden sich von denen der gesättigten Reihe dadurch, dass sie leicht 2,4 bezw 6 Atome Chlor, Brom und Jod aufnehmen, um in gesättigte Säuren überzugehen. Wie eingangs erwähnt, verhalten sie sich jedoch nascierendem Wasserstoff gegenüber ohne Kontaktsubstanz indifferent.

Die Menge der in dem Fette vorhandenen Glyceride ungesättigter Fettsäuren wird auf Grund ihres Additionsvermögens für Jod bezw. Chlorjod bestimmt.

Die »Hübl'sche Jodzahl« gibt in Prozenten die Menge des vom reinen Fett unter bestimmten Versuchsbedingungen addierten Jods an In der Nahrungsmittelchemie ist diese Zahl für die Identifizierung von Fetten und den Nachweis ihrer Verfälschungen von grosser Wichtigkeit geworden Die Jodzahl ist bei den einzelnen Fetten innerhalb gewisser Grenzen konstant und beträgt je nach der Menge der Glyceride ungesättigter Säuren, welche in einem Fette enthalten sind, zwischen 8—180 %.

Die Reduktion der Fette führte zu einer tiefgreifenden Veränderung der physikalischen Eigenschaften derselben. Sie stellten namlich je nach dem Grade der Hydrierung mehr oder minder harte, hochschmelzende, weisse Massen von teils muscheligem Bruche mit vollständig verändertem, teilweise eigentumlichem Geruch und Geschmack dar.

C. Paal und K Roth (l. c.) stellten bereits fest, dass nicht nur die ungesättigten Fettsäure-Glycerinester, sondern auch andere unverseifbare Begleitstoffe der Fette eine Änderung erlitten Leberthran z B. zeigt nach der Reduktion die charakteristischen Farbenreaktionen (von Lipochromen herrührend) nicht mehr. Ebenso beobachteten sie, dass Sesamöl nach der Reduktion die Baudouinsche Reaktion nur mehr ganz schwach, Baumwollsamenöl die Bechische Probe und die Halphen Reaktion überhaupt nicht mehr zeigte Die vollständig bezw. fast vollständig reduzierten Fette zeigen zum Unterschied von den gewöhnlichen ausserordentliche Beständigkeit und werden nach jahrelanger Aufbewahrung nicht ranzig.

A. Versuche im Schüttelrohr.

I mit Metallen als Katalysatorträgern.

1. Vorversuch mit gepulvertem Nickel ohne Anwendung von Palladium.

Um zu erfahren, wie sich pulverförmiges metallisches Nickel allein ohne Palladium als Katalysator

bei der Reduktion von Ölsäure verhält, entfettete ich 2 gr feinst gepulvertes, reduziertes Nickel (von C A. F. Kahlbaum bezogen) in der Weise, dass ich es in einem Reagensglase wiederholt mit Äther und Alkohol, dann mit destilliertem Wasser dekantierte und schliesslich einige Tropfen verdünnter Salzsäure zwecks Anätzung hinzugab, bis eben schwache Wasserstoffentwicklung erfolgte. Nun goss ich vom Nickel ab, dekantierte mehrmals mit destilliertem Wasser, bis ich in demselben mittels Silbernitrat keine Salzsäure mehr nachweisen konnte und goss wieder vorsichtig das Wasser ab. Alsdann fügte ich zu 3 gr chemisch reiner Ölsäure I (von C. A. F Kahlmann bezogen) die berechnete Menge Kaliumhydroxyd zwecks Salzbildung = 0,6 gr in 10 ccm Wasser gelöst und füllte mit Wasser auf 30 ccm auf. Unter zeitweiligem leichten Bewegen der Flüssigkeit löste sich in mehreren Stunden die ausgeschiedene Kaliseife auf. Jetzt entwickelte ich chemisch reinen Wasserstoff in einem Kippschen Apparat aus Zink und verdünnter Schwefelsäure Zur Entfernung allenfalls vorhandener Antikatalysatoren, wie AsH_3, PH_3, H_2S etc. wurde derselbe nacheinander durch Waschflaschen geschickt die mit verdünnter Natronlauge, Kaliumpermanganat und Silbernitrat beschickt waren Nachdem alle Luft aus dem Kippschen Apparat verdrängt war, füllte ich ein von C. Paal und J Gerum[1]) beschriebenes Schüttelrohr mit dem gereinigten Wasserstoff, verband dasselbe mittelst eines starken Gummischlauches mit einer gereinigten Wasserstoff über Quecksilber enthaltenden Winkler-Hempelschen Gasbürette, stellte in derselben ein Vakuum her durch Senken des damit verbundenen Niveaurohres und nachheriges Schliessen des unteren Glashahnes an der Bürette. Einen kleinen Trichter verband ich dann durch ein Stückchen Kautschukschlauch mit dem anderen Ende des Schüttelrohres, schüttete einen kleinen Teil der mit dem Nickelpulver vermischten Kaliseifenlösung hinzu und verdrängte durch Drücken an dem Gummischlauch durch Hin- und Herfahren in demselben sowie in dem über dem Hahn liegenden Ende der Schüttelente mit

---

1) Ber d. chem Ges 41, 813 (1908)

einem Eisendraht alle Luft und goss nunmehr von der Flüssigkeit hinzu Durch vorsichtiges Öffnen des Schüttelrohrhahnes wurde die Flüssigkeit eingesaugt. Es hat dies sehr behutsam zu geschehen, weil ein Eindringen von Luft die richtige Kontrolle des zur Reduktion verbrauchten Wasserstoffs verhindert. Bevor die letzten Tropfen der Lösung eingesaugt waren, schloss ich den Hahn, liess zusammenlaufen, spulte das Kölbchen, welches Nickel und Kaliseifenlösung enthielt, noch etwas mit destilliertem Wasser nach und saugte abermals in das Schüttelrohr ein bis auf einige Tropfen. Hierauf stellte ich dadurch auf gleiches Volumen ein, dass ich den Meniskus der Quecksilbersäule im Niveaurohr in gleiche Höhe mit dem in der Messröhre brachte, notierte das Volumen nebst Zeit, Temperatur und Barometerstand. Nach dem Schliessen der Hähne verband ich die eine seitlich angesetzte Gaszuleitungsröhre der Schüttelente am oberen Ende mittels Bindfaden mit einer Hugershoffschen Schüttelvorrichtung, wodurch das Schüttelrohr und hiermit die darin befindliche Flüssigkeit in gleichmässig schaukelnde Bewegung gebracht werden konnte In bestimmten Zeitabschnitten wurde nach Öffnen der Hähne der Gasbürette und des einen Hahns der Schüttelente sowie Einstellen der beiden Quecksilbermenisken die Volumabnahme des Wasserstoffs in der Gasbürette beobachtet. Schüttelente nebst Gasbürette waren natürlich vorher auf ihre Dichtigkeit genau geprüft worden. Sämtliche Hähne waren mit Vakuumhahnenfett gut eingefettet. Bei genanntem Versuche war die Absorption des Wasserstoffs sehr gering, gepulvertes Nickel allein wirkt also unter genannten Versuchsbedingungen sehr wenig katalysierend

Zeit in Minuten	15,	75,	150,
Absorb Wasserstoff in ccm	2,6,	3,4,	4,4

Über Nacht in Ruhe, dann am andern Tag

Zeit in Minuten	60,	180,
Absorb Wasserstoff in ccm	3,8,	6,2

Das Wasserstoffvolum am Beginn des Versuches betrug 78,4 ccm (16° T und 742 mm) = 70,8 ccm (0° T. und 760 mm), am Ende desselben 64,6 ccm (17° T. und 739 mm) = 57,8 ccm (0° T und 760 mm),

sodass also 13 ccm Wasserstoff (0° und 760 mm verbraucht worden sind[1]) Beim Einsaugen drangen 6 ccm Luft ein Diese entsprechen 1,2 ccm Sauerstoff = 2,4 Wasserstoff Also 13 — 2,4 = 10,6 ccm Wasserstoff Der Versuch wurde abgebrochen. Eine nennenswerte Reduktion hatte also unter den angegebenen Bedingungen nicht stattgefunden.

2. Versuch: Reduktion von 3 gr Ölsäure mit 2 gr palladiniertem Nickel, 0,03 gr Palladium enthaltend

Die vorerwähnten 2 gr Nickelpulver wurden wiederholt mit destilliertem Wasser dekantiert, dann mit etwas Wasser in einem Kölbchen aufgeschlämmt und mit einer Lösung von 0,05 Palladiumchlorür = 0,03 gr Palladium in ungefähr 1 ccm verdünnter Salzsäure und wenig Wasser geschüttelt Nickelchlorür ging in Lösung und dafür überzog metallisches Palladium die Oberfläche des Nickels. Dann liess ich absitzen, dekantierte wiederholt mit Wasser und goss dieses ab Hierauf löste ich wieder Kaliseife aus 3 gr Ölsäure und 0,6 Ätzkali in Wasser, füllte auf 30 ccm auf, vermischte mit dem palladinierten Nickel und saugte auf die vorher beschriebene Weise in die mit Wasserstoff gefüllte Schüttelente ein. Das Volumen der Flüssigkeit betrug 34 ccm. Es wurde dann wie oben erwähnt geschüttelt Die Absorption des Wasserstoffs ging nun bedeutend besser von statten.

Zeit in Minuten	15;	20,	25,
Absorb Wasserstoff in ccm·	11,6,	14,6,	18,2

Durch zeitweilige Erhöhung des Gasdruckes im Schüttelrohr, indem ich durch Heben des mit Quecksilber gefüllten Niveaurohres das Gas in Bürette und Schüttelrohr comprimierte und so ungefähr 1/3 Atmosphären Überdruck erzeugte, suchte ich eine Beschleunigung der Absorption von Wasserstoff zu erreichen Nach genannter Manipulation wurde der Hahn des Schüttel

1) Bei diesem und allen nachfolgenden Versuchen sind nur die Anfangs- und Endvolumina jeder einzelnen Bürettenfüllung auf Normalvolumina reduziert, während die bei den einzelnen Ablesungen ermittelten Volumina von absorbiertem Wasserstoff unkorrigiert angegeben sind.

rohres an der Verbindung desselben mit der Gasbürette geschlossen und in der Bürette dann wieder der gewöhnliche Druck hergestellt.

Zeit in Minuten	28,	33,	36,	52,	62,	80,
Abs Wasserst in ccm	25,8,	29,6,	34,0,	53,6,	59,	71,
	(mit)	(ohne)	(ohne)	(mit)	(ohne)	(mit Druck).

Das Anfangsvolumen dieser Bürettenfüllung war 85,6 ccm (740 mm u. 20° T.) = 75,55 ccm (0° T u. 760 mm). Das Endvolumen 15,2 (20° T. u. 740 mm) = 13,42 ccm (0° T. 760 mm) Mithin sind auf 0° T u. 760 mm reduziert 62,13 ccm Wasserstoff verbraucht worden. Beim Einsaugen der Flüssigkeit sind aber versehentlich 20 ccm Luft eingedrungen = 4 ccm Sauerstoff enthaltend. Diese brauchen zur Überführung in Wasser = 8 ccm Wasserstoff also 62,13 ccm — 8 ccm = 54,13 ccm Wasserstoff sind bei dieser Bürettenfüllung im Ganzen verbraucht worden.

Nach Abklemmen des Kautschukschlauches der Schuttelente wurde die Bürette wieder mit Wasserstoff gefüllt, durch den Schlauch mit dem Schüttelrohr verbunden, auf gleiches Volumen eingestellt, dieses nebst Zeit, Temperatur und Barometerstand notiert und vom Neuem geschüttelt.

Zeit in Minuten:	20,	70,	90,	130,	140,
Absorb Wasserstoff in ccm	10,	44,7,	54,7,	63,1,	65,5, (ohne Druck.)

Über Nacht war das Schüttelrohr in Ruhe In dieser Zeit wurden noch 9,8 ccm Wasserstoff, also im Ganzen 75,3 ccm Wasserstoff absorbiert Anfangsvolumen der Bürette 72,5 (0° T und 760 mm), Endvolumen 6,08, also wurden 66,42 ccm Wasserstoff (bei 0° und 760 mm) absorbiert im Ganzen Es erfolgte frische Füllung der Bürette

Zeit in Minuten	86,	265;	390,	430,
Absorb. Wasserstoff in ccm·	30,1,	49,0,	57,1,	63,7

Über Nacht in Ruhe, es wurde noch weiterer Wasserstoff bis zu 70,9 ccm absorbiert also = 7,2 ccm Anfangsvolumen der Bürette 68,94 ccm, (0° 760 mm), Endvolumen 5,51 = 63,43 ccm im Ganzen. Neue Füllung der Bürette

Zeit in Minuten	35,	2,95,[1]	360,	nun Ruhe bis 470 Min.
Absorb Wasserstoff in ccm	2,8,	17,2,	20,3,	21,4

Über Nacht in Ruhe = 23,9 ccm Wasserstoff

Es wurde nun, um das ausgeschiedene stearinsaure Kali immer

1) Die Kaliseife der zum grössten Teil schon gebildeten Stearinsäure hatte sich fest ausgeschieden Durch Einstellen der Ente in warmes Wasser wurde sie wieder verflüssigt.

wieder zu lösen und somit die Reaktion zu beschleunigen, während des Schüttelns nach jeder Ablesung mittels einer unter der Ente befindlichen schwach brennenden Bunsenflamme ungefähr 15 Minuten auf 40—60° erwärmt. Nach dem Erkalten wurde das Volumen abgelesen.

Zeit in Minuten	120,	240,	315,	480,
	5,2,	5,8,	6,8,	7,8

Anfangsvolumen der Bürette 75,81 ccm, Endvolumen 45,46 ccm, also = 30,35 ccm

Im Ganzen wurden somit bei diesem Versuch 54,13 + 66,42 + 63,43 + 30,35 ccm Wasserstoff verbraucht = 214,33 ccm 3 gr Ölsäure brauchen theoretisch bei 0° und 760 mm = 236,4 ccm Während der Reduktion war die Seifenlösung immer dickflüssiger geworden Zum Schlusse nahm ich die Schüttelröhre ab, stellte sie in warmes Wasser und goss dann vorsichtig die Seifenlösung von dem palladinierten Nickel, das sich zu Boden gesetzt hatte, ab. Mittels verdünnter Salzsäure fällte ich aus der Lösung Stearinsäure. Diese filtrierte ich ab, brachte sie nach dem Auswaschen mit destilliertem Wasser nebst Filter auf einen Tonteller und trocknete in vacuo über konzentrierter Schwefelsäure. Ausbeute 2,65 gr. Ich bestimmte den Schmelzpunkt Bei 57° T. begann das Sintern, Schmelzpunkt 69° T. Die Bestimmung der Jodzahl ergab den Wert 1,85

Reduktion von freier Ölsäure

Um zu sehen, ob die katalytische Kraft des erwähnten palladinierten Nickels noch ungeschwächt fortbesteht, wusch ich den Rückstand in der Ente nach dem Abgiessen der Stearinsäurekaliseife nacheinander mit destilliertem Wasser, Alkohol und Äther aus und leitete nach dem Trocknen reinen Wasserstoff durch die Schuttelente Plötzlich erwärmte sich diese von selbst und es bildeten sich feine Wassertröpfchen in derselben. Der Palladiumwasserstoff hatte mit dem Sauerstoff der in der Ente befindlichen Luft Knallgas gebildet und dieses zu Wasser katalysiert. In Zukunft muss also bei sonstiger Gefahr einer Explosion Wasserstoff über feuchtes, am besten ätherfeuchtes, palladiniertes Nickel geleitet werden. Das Schüttelrohr wurde mit der mit Wasserstoff gefüllten Bürette verbunden und nach Herstellung eines Va-

kuums wurden 3,5 gr Ölsäure ohne Lösungsmittel eingesaugt und dann geschüttelt

Zeit in Minuten	2,	3,	7,	von jetzt unter Druck gestellt	18
Absorb Wasserstoff in ccm	1,	1,2,	4,		18,6

Wieder ohne Druck geschüttelt

Zeit in Minuten	39,	94,
Absorb Wasserstoff in ccm	30,6,	44,2

Es wurde von jetzt ab unter Druck und Erwärmung geschüttelt und nach dem Erkalten das Volumen des Wasserstoffs abgelesen

Zeit in Minuten	184,
Absorb Wasserstoff in ccm	77,1

Von dieser Bürettenfüllung waren im Ganzen 66,871 ccm Wasserstoff (Normal-Volumen) verbraucht Jetzt wurde die Bürette frisch mit Wasserstoff gefüllt Es wurde nun unter Druck und Erwärmen und nachherigem Erkaltenlassen geschüttelt

Zeit in Minuten	30,	80,	135,
Absorb Wasserstoff in ccm	7,2,	28,	68,

Es waren von dieser Füllung 68 ccm (Normal-Volumen) gebraucht worden Genau genommen wurde mehr Wasserstoff absorbiert, aber die Absorption konnte an der Bürette nicht mehr direkt abgelesen werden Im Schüttelrohr war ein Vakuum entstanden Um dieses zu messen, wurde die Bürette frisch mit Wasserstoff gefüllt, mit der Schüttelente verbunden und das Quecksilber in der Bürette bei geschlossenen Hähnen zum Schüttelrohr auf gleiches Niveau eingestellt Jetzt wurden die Hähne zum Schüttelrohr geöffnet und durch mehrmaliges Einstellen der Quecksilbersäulen auf gleiches Niveau das Vakuum im Schüttelrohr, mithin der Rest des absorbierten Wasserstoffs ermittelt = 1,4 ccm Schütteln und von jetzt ab immer Druck und Wärme 145 Minuten = 71 ccm Wasserstoff Über Nacht blieb der Apparat in Ruhe und wurde da noch 1,4 ccm Wasserstoff absorbiert Aufgenommen von dieser Bürettenfüllung wurden 62,73 ccm Wasserstoff (korr)

Frische Füllung, Verbrauch in 115 Minuten = 82,39 ccm (korr) Wasserstoff nebst Vakuum Nach der neuen Füllung wurde dasselbe ermittelt = 4,8 ccm (unkorr) Nach 50 Minuten = 45,2 ccm (unkorr), dann 165 Minuten in Ruhe, hierauf wieder Schütteln, Druck und Wärme in 45 Minuten = 41,6 ccm Wasserstoff (unkorr) und Vakuum Absorbierter Wasserstoff dieser Füllung = 80,38 ccm Wasserstoff (Normal-Volumen) Neue Füllung, Vakuum = 3,34 (korr)

Es ist hiemit bedeutend mehr Wasserstoff verbraucht, als zur Reduktion von 3 gr Ölsäure nötig ist. Es waren nun nur zwei Möglichkeiten vorhanden, entweder schlossen die Hähne des Schüttelrohres nicht mehr gut und es entwich durch den Druck und die Temperaturerhöhung Wasserstoff, oder die Karboxylgruppe der Säure wurde weiter zu Aldehyd bezw. Alkohol reduziert Die Erkenntnis der letztgenannten

Tatsache musste eine Untersuchung des Reaktionsproduktes ergeben. Um auf erstgenannte Möglichkeit zu prüfen, wurde die Schüttelente abgenommen, die Hähne frisch gefettet, Wasserstoff durchgeleitet, mit der Bürette verbunden und auf gleiches Volumen eingestellt. Dann unter Druck und Wärme geschüttelt. Absorption innerhalb 50 Minuten nur 1,23 ccm Wasserstoff. Gesamtverbrauch an Wasserstoff bei diesem Versuch waren 66,871 + 68 + 62,73 + 82,397 + 80,38 + 3,34 + 1,23 = 364,948 ccm Wasserstoff (korr.); während zur Reduktion von 3 gr Ölsäure nur 236,4 ccm Wasserstoff (korr.) nötig sind. Es wurde der Versuch abgebrochen und in die Schüttelente zur Lösung der ausgeschiedenen, festen vermutlichen Stearinsäure absoluter Äther gegeben. Es ging nur wenig in Lösung, diese wurde abgegossen und zum Rest der Stearinsäure Essigäther gegeben. Die genannte Flüssigkeit vermochte das Reaktionsprodukt leichter in Lösung zu bringen. Diese hatte einen Stich ins Bläuliche und es lag die Vermutung nahe, dass sich stearinsaures Nickel bezw. Palladium gebildet hatte. In der Tat wurde die Lösung, nachdem sie mit einer Spur Wasser und verdünnter Salzsäure versetzt war, sofort klar und es schied sich etwas grauschwarzes Metall ab. Von diesem goss ich in eine Kristallisationsschale ab, welche zum Verdunsten des Äthers einige Zeit offen stehen blieb. Anfangs schieden sich an den Wänden mikrokristallinische Krusten ab, dann aber reinweisse grosse Platten. Das ausgeschiedene, vorher erwähnte Metall wusch ich mit Äther aus und vereinigte es mit der Hauptmenge des palladinierten Nickels. Die Platten und Krusten waren in verdünnter Kalilauge löslich, konnten also nur Stearinsäure, kein Aldehyd oder Alkohol sein In der Tat zeigten die Platten den Schmelzpunkt der Stearinsäure, sinterten bei 57° T., schmolzen bei 69° T Die Krusten hatten einen um 4° T. niedrigeren Schmelzpunkt Die Jodzahl betrug 0,0 Es hatten also offenbar die Hähne nicht mehr gut geschlossen und Wasserstoff entweichen lassen

Das palladinierte Nickel war bis jetzt bei allen Versuchen das nämliche und nun wollte ich von neuem prüfen, ob es seine katalytischen Eigenschaften

noch nicht eingebüsst habe. Nach wiederholtem Auswaschen mit Essigäther behandelte ich es in gleicher Weise mit Äther, Alkohol und Wasser in der Schüttelente durch Einsaugen dieser Flüssigkeiten, Schütteln, Absitzenlassen und vorsichtiges Abgiessen. Ätherfeucht, damit nicht wieder eine stärkere Knallgaskatalyse stattfindet, wurde nun einige Zeit Wasserstoff durch die Ente geleitet und diese nach Schliessen der Hähne in geschilderter Weise an die mit Wasserstoff gefüllte Bürette angeschlossen, ein Vakuum hergestellt und eine Lösung von ölsaurem Kali, dargestellt aus 1 gr Ölsäure, 0,2 gr festem Ätzkali und Wasser (16,1 ccm Vol.), eingesaugt. Nach Ausgleich des Druckes im Apparat wurde geschüttelt ohne Anwendung von Druck und Wärme

Zeit in Minuten	10,	15,	135,
Absorb Wasserstoff in ccm	2,	2,6,	3,6

Über Nacht in Ruhe, es wurden 3,4 ccm Wasserstoff (unkorr.) absorbiert. Am andern Morgen wieder Schütteln in 105 Minuten (vom Morgen an gerechnet) 7,6 ccm Wasserstoff aktiviert Von jetzt ab unter Überdruck und Wärme

In 510 Minuten (von Anwendung von Wärme und Druck an gerechnet) Absorption von 33,2 ccm Wasserstoff Es waren von dieser Bürettenfüllung 41,84 ccm Wasserstoff (unkorr) verbraucht worden.

Nun erfolgte frische Füllung der Bürette und eine Stunde Ruhe Absorption 1 ccm 3/4 Stunden Überdruck, aber kein Schütteln = 2,2 ccm Jetzt Ruhe von abends 9 Uhr bis andern Tags mittag 1 Uhr = 4 ccm (= Addition von erwähnten 1 ccm + 2,2 ccm + 1,8 ccm über Nacht[1]), Ruhe 4 1/4 Stunden, Absorption 4,2 ccm (= 4 + 0,2 während der 4 1/4 Stunden) Druck, Wärme und Schütteln 235 Minuten = 21,6 ccm Wasserstoff Ruhe über Nacht, es wurden 2,4 ccm Wasserstoff verbraucht.

Druck, Schütteln und Wärme in 315 Minuten = 4,6 ccm Wasserstoff. Es erfolgte nun kein Verbrauch an Wasserstoff mehr und hatten sich weisse Flocken von stearinsaurem Kali ausgeschieden, das nicht weiter untersucht wurde Versuch abgebrochen Verbrauch an Wasserstoff in dieser Bürette 24,77 ccm Wasserstoff (korr)

Das palladinierte Nickel war also noch wirksam, doch ging die Hydrogenisation nur mehr sehr langsam von statten, am Schluss versagte sie. Gesamtverbrauch an Wasserstoff 66,61 ccm. Theoretisch nötig 78,8 ccm für 1 gr Ölsäure

3. Reduktionen von 1 gr Ölsäure mit 2 gr palladiniertem Nickel, 0,0018 Palladium enthaltend.

Ich wollte nun erproben, ob palladiniertes Nickel auch mit geringeren Mengen Palladium wie bei den vorherigen Versuchen Ölsäure gegenüber befriedigende katalytische Wirksamkeit zeigt. Zu diesem Zwecke palladinierte ich 10 gr feinstes Nicklpulver in der vorher angegebenen Weise mit einer Lösung von 0,015 gr Palladiumchlorür = 0,009 gr Palladium enthaltend Nach Waschen mit Wasser, Alkohol, Äther trocknete ich es und rieb dann 2 gr daran, 0,0018 gr Palladium enthaltend, mit etwas Wasser an, saugte es in die Ente ein, liess absitzen und leitete nach dem Abgiessen des Wassers durch das Schüttelrohr reinen Wasserstroff. Alsdann verband ich mit der Bürette, stellte ein Vakuum her und saugte 1 gr Ölsäure an die berechnete Menge Ätzkali (0,2 gr) gebunden = 16 ccm Lösung ein.

Schütteln Nach 4 Minuten wurden 0,4 ccm Wasserstoff absorbiert Druck und Schütteln 20 Minuten 5,2 ccm Druck und Wärme und Schütteln nach 95 Minuten im Ganzen ab Beginn des Schüttelns = 10 ccm Wasserstoff Über Nacht blieb der Apparat in Ruhe, es wurden noch 2 ccm Wasserstoff absorbiert Nun erfolgte wieder Druck Wärme und Schütteln 7¹/₄ Stunden, Absorption = 34,6 ccm Wasserstoff

Der Versuch wurde wegen zu langsamer Einwirkung abgebrochen. Absorbiert waren im Ganzen (korr.) = 39,81 ccm Wasserstoff

4. Reduktion von 3,5 gr Lebertran mit 2 gr palladiniertem Nickel, 0,0909 Palladium enthaltend.

Die Kaliseife des vorigen Versuches goss ich ab, dekantierte das palladinierte Nickel wiederholt mit Wasser in der Schüttelente, saugte eine Lösung von 0,15 Palladiumchlorür ein, 0,090 Palladium entsprechend, und palladinierte in beschriebener Weise. Sodann dekantierte ich wiederholt mit Alkohol, Äther, trocknete durch leichtes Erwärmen der Ente, verband das Schüttelrohr mittels eines Zuleitungsschlauches mit einem kleinen Trichterchen, goss durch dasselbe 3,5 gr Lebertran zum palladinierten Nickel und verband nach Wasserstoffüllung mit der Burette.

Die Jodzahl des Lebertrans beträgt 123—168

Die in der Folge angeführten Palladinierungen wurden in gleicher Weise, wie beschrieben, im Schüttelrohr ausgeführt, ebenso das Waschen des Produktes mit Wasser, Alkohol und Äther, das Füllen der Ente mit Wasserstoff und Verbinden mit der Bürette Genannte Manipulationen werden daher bei den folgenden Versuchen nicht mehr beschrieben.

Während des Befestigens des Schüttelrohrs im Stativring, also ohne Schütteln, erfolgte bereits Absorption In 4 Minuten 12 ccm Wasserstoff, in 10 Minuten 15,8 ccm Wasserstoff Schütteln 15 Minuten = 18,6 ccm, Druck 20 Minuten = 22,2 ccm Wasserstoff. Schütteln ohne Druck, aber Anwendung von Wärme 48 Minuten = 51,6 ccm Wasserstoff

Gesamtverbrauch an Wasserstoff bei dieser Bürette 65,34 ccm Wasserstoff (Norm-Vol) Es erfolgte nun eine frische Füllung der Bürette. Nach der Füllung der Bürette und Einstellen auf gleiches Volumen wurde in Ruhe die Ente zwecks Abschmelzens des infolge Reduktion schon halbfest gewordenen Lebertrans von den Wandungen an den Seiten erwärmt Nach dem Erkalten war in der Ente innerhalb 22 Minuten Ruhe ein Vakuum von 52 ccm (unkorr) entstanden, also 52 ccm Wasserstoff absorbiert worden Über Nacht war die Bürette in Ruhe, es wurden in dieser Zeit noch 27 ccm absorbiert, also von der ganzen Bürettenfüllung korrigiert 69,72 ccm Frische Füllung Wärme Schütteln und kein Druck innerhalb 65 Minuten (= 66,3 ccm Wasserstoff (korr)

Neue Füllung Wärme, ohne Druck und Schütteln 95 Minuten 74 ccm (korr) Füllung Erwärmt 1/4 Stunde und geschüttelt 135 Minuten, dann 235 Minuten Ruhe = 19,8 (unkorr), nach weiteren 35 Minuten Wärme und Schütteln = 67,6 ccm Verbrauch 60,02 ccm (korr) Neue Füllung Wärme und Schütteln 95 Minuten 38,6 ccm Über Nacht in Ruhe, es wurden noch 4,6 ccm Wasserstoff absorbiert Andern Tags nach 50 Minuten 27,2 ccm Wasserstoff Verbrauch dieser Bürette 62,35 ccm Wasserstoff (korr.) Neue Füllung Wärme und Schütteln 155 Minuten = 4,83 ccm (korr). Es erfolgte keine Absorption mehr und wurde der Versuch abgebrochen

Der Lebertran war eine feste, weisse Masse geworden, Gesamtabsorption an Wasserstoff· 402,56 ccm. Die errstarrte Masse löste ich diesmal in Benzol, wusch das palladinierte Nickel wiederholt damit aus und goss die Flussigkeiten in eine Kristallisierschale. Nach dem Verdunsten des Benzols resultierten 3 gr reduzierter Lebertran Dieser wurde in Choroform gelöst, filtriert und das Choroform auf dem Wasserbad verflüchtigt. Nach dem Erkalten resultierte eine harte, reinweisse Masse von eigentümlichem Geruch, ganz verschieden von Lebertran. Bei 51° T. begann

das Fett zu sintern, der Schmelzpunkt lag bei 61° T. Die Jodzahl betrug 0,51.

5. Versuch: Reduktion von Lebertran in Benzol gelöst.

Der Katalysator vom vorigen Versuch wurde mit Benzol befeuchtet in der Schüttelente belassen und diese mit Wasserstoff gefüllt. Es wurden dann 2,5 gr Lebertran auf 15 ccm mit Bezol aufgefüllt und eingesaugt. Dabei drangen versehentlich 5 ccm Luft ein.

Schütteln Zeit in Minuten	20,	35,
Verbrauch an Wasserstoff	2,2,	3,3 ccm (unkorr)

Über Nacht Ruhe, es wurden noch 3,5 ccm absorbiert

Es wurde noch unter Druck und schwacher Erwärmung geschüttelt, aber es ergab sich keine nennenswerte Änderung des Volumens.

Um zu sehen, ob das Benzol als Antikatalysator wirkt, indem es selbst vom Palladium absorbiert wird und dadurch die Absorption des Wasserstoffs verhindert, oder das palladinierte Nickel vom vorhergehenden Versuch mit Lebertran ohne Benzol bereits abgeschwächt war, wiederholte ich letztgenannten Versuch, aber mit ganz frisch palladiniertem Nickel. Zu diesem Zwecke schüttelte ich 2 gr von dem bei Versuch 3 erwähnten palladinierten Nickel mit einer Lösung von 0,15 gr Palladiumchlorür und verfuhr weiter wie erwähnt Zuletzt saugte ich in die Ente 2,5 gr Lebertran auf 15 ccm mit Benzol ergänzt und schüttelte

Zeit in Minuten	5,	10,	18,	25,
Absorb Wasserstoff in ccm	2,2,	3,	3,6,	3,6

Wärme und Druck, dabei entwichen an der Ente kleine Gasblasen, zu sehen an den letzten Tropfen im Einfüllungsrohr beim Glashahn Nach 48 Minuten 4,8 ccm, nach 98 Minuten 8 ccm Gesamtverbrauch an Wasserstoff 6,81 ccm (korr)

Es schien mir nun sehr interessant zu erfahren, ob nur die Anwesenheit von Benzol bei der Hydrogenisation schädlich ist, oder ob dieses das Absorptionsvermögen des Palladiums ganz aufgehoben hat Zu diesem Zwecke goss ich das Benzol vorsichtig ab, wusch das palladinierte Metall mehrmals zur voll-

ständigen Entfernung von Benzol mit Äther in der Ente aus, leitete ätherfeucht Wasserstoff in die Ente und saugte von neuem 2,5 gr Lebertran ein.

Schütteln 15 Minuten = 0,2 ccm Wasserstoff aufgenommen. Ruhe über Nacht 1,6 ccm Druck und Wärme 2 1/2 Stunden Absorption weitere 2,2 ccm Verbrauch im Ganzen 3,3 ccm.

Benzol wirkt also direkt als Antikatalysator auf das Palladium; es entsteht vielleicht ein Absorptionsprodukt des Kohlenwasserstoffs mit Palladium, welches dann keinen Wasserstoff mehr bezw nur ganz verschwindend kleine Mengen aufnimmt.

Ich prüfte nun, ob das durch Benzol unwirksam gemachte palladinierte Nickel der beiden vorher erwähnten Versuche sich wieder regenerien liesse Zu diesem Zwecke erhitzte ich es im Wasserstoffstrome, jedoch vorsichtig, damit die Oberfläche des Palladiums, auf die es bei der Aktivierung des Wasserstoffs wesentlich ankommt, keine Veränderung erleidet. 2 gr davon gab ich in die Schüttelente mit Äther, goss diesen ab, leitete ätherfeucht Wasserstoff darüber und verdrängte den Äther durch leichtes Erwärmen der Ente. Nach dem Abkühlen schloss ich die Hähne, verband mit der Bürette, saugte 3 gr Lebertran ein und schüttelte.

Zeit in Minuten	5,0,	15,0,	130,0,
Absorb Wasserstoff in ccm	0,0,	0,4,	1,2,

Von jetzt ab Schütteln unter Druck nach 335 Minuten im Ganzen 3,8 ccm Über Nacht wurden noch 2,0 ccm (unkorr) absorbiert Gesamtverbrauch an Wasserstoff 5,69 ccm (korr).

Das Benzol hatte also das Palladium vollständig passiv gemacht.

Die anderen 2 gr der erwähnten 4 gr des mit Benzol behandelten palladinierten Nickels ätzte ich mit ganz wenig Salzsäure enthaltendem Wasser an, füllte in das Schüttelrohr, wusch mit Wasser, Alkohol und Ather und leitete ätherfeucht Wasserstoff ein. Dann saugte ich 3 gr Lebertran ein und schüttelte. Auch jetzt zeigte sich, dass das Palladium ganz inaktiv war. Innerhalb 235 Minuten wurden unter teilweiser Anwendung von Druck nur 0,93 ccm Wasserstoff absorbiert.

6 Versuch, Reduktion von Lebertran in Aceton gelöst.

Auf Anraten von Herrn Professor Dr Paal dehnte ich vorige Versuche mit neuen 2 gr palladinierten Nickels auch auf Lebertran in Aceton gelöst aus, um zu erfahren, ob sich letztere Flüssigkeit ähnlich wie Benzol verhält In der Tat erwies sich auch Aceton ganz spezifisch antikatalytisch gegenüber Palladium.

7. Versuch das unwirksame Palladium zu regenerieren.

Das zu letztem Versuch, sowie zu den beiden Versuchen mit Benzol verwendete und nachher im Wasserstoff erhitzte palladinierte Nickel vereinigte ich und erhitzte es im Sauerstoffstrom zu leichtem Glühen, um eventuelle organische Substanzen und Absorptionsprodukte zu zerstören Alsdann erhitzte ich wieder im Wasserstoffstrom zur Reduktion Dadurch wollte ich feststellen, ob etwaige Substanzen, welche die Aktivität des Palladiums verhindern, entfernt werden und dasselbe wieder seine Wirksamkeit erlangt. Ich erreichte jedoch nicht das Gewünschte, das Palladium blieb mit Lebertran in einer Wasserstoffatmosphäre geschüttelt, vollständig passiv

8 Versuch, Reduktion von Lebertran in ätherischer Lösung.

Es erschien mir nach diesen Versuchen nun wichtig zu prüfen, wie sich wohl palladiniertes Nickel gegen Lebertran in ätherischer Lösung verhalte. Zu diesem Zwecke nahm ich 2 gr von den erwähnten 10 gr palladinierten Nickels und versetzte mit einer Lösung von 0,15 Palladiumchlorür u. s. w. Ich schüttelte Äther mit Wasser bis zur Sättigung, fügte 2,5 gr Leberthran hinzu, brachte noch einen Überschuss Wasser hinzu, sodass sich Wasser und Lebertrantröpfchen ausschieden, gab diese 10,6 ccm in die Ente und leitete Wasserstoff hindurch. Nach Verbinden mit der Bürette schüttelte ich. Es ergab sich ein ganz überraschendes Resultat Die Absorption des Wasserstoffs verlief ungemein rasch und intensiv.

Zeit in Minuten 2,0, 5,0, 6,0, 9,0,
Absorb. Wasserstoff in ccm 26,8, 46,8, 54,2, 79,8 u. Vakuum korrigiert = 72,61 ccm

Frische Füllung der Bürette, das Vakuum betrug 17,8 ccm (unkorr.)

Nach 10 Minuten 79,19 (korr.) Verbrauch dieser Bürette + Vakuum. Neue Füllung Vakuum betrug 17,2 ccm Nach 20 Minuten 76,47 (korr.) und Vakuum.

Frische Füllung, Vakuum = 8,4 ccm.

Nach 15 Minuten 26 ccm Es wurde nun 15 Minuten mit dem Schütteln inne gehalten und die Ente in Wasser von 45° T gestellt, da sich ein in Äther schwer lösliches Fett gebildet hatte. Dann wurde wieder geschüttelt Nach 35 Minuten 36,4 ccm Es wurden nun noch 9 ccm Äther eingesaugt. Von da ab nach 10 Minuten = 8,2 ccm Gesamtverbrauch Wasserstoff dieser Bürettenfüllung 61,39 ccm

Frische Füllung Schütteln 12 Minuten und Ruhe über Nacht = 10,2 ccm. Die Ente wurde wieder in ein Gefäss mit Wasser von 45° T gesenkt. Nach 53 Minuten = 23,2 ccm Abermals wurde in warmes Wasser gestellt und dann geschüttelt, nach 35 Minuten 20,8 ccm Jetzt saugte ich noch 1 gr Lebertran ein. Nach 40 Minuten Schütteln wurden noch 20,4 ccm absorbiert Versuch nun abgebrochen Ganze Bürettenfüllung 64,43 ccm

Am Schluss ging also die Absorption nicht mehr so rapid als am Anfang Der Inhalt wurde unter Erwärmen gelöst und mit Ather aus der Ente gespült Die Lösung ging sehr schwer von statten, da die ausgeschiedenen Fettbrocken sich sehr langsam im warmen Äther lösten. Das palladinierte Nickel wurde wiederholt mit Ather nachgewaschen. In der Atherlösung schied sich sofort das reduzierte Fett aus Dieses wurde mit mehr Äther in einem Kolben unter Anwendung des Rückflusskühlers gekocht, heiss filtriert und der Äther abdestilliert. Es kristallisierte alsbald das Fett aus Sintern bei 54° T., schmelzen bei 59° T. Jodzahl 21,3

Ich wollte nun sehen, wie lange das palladinierte Nickel dieses Versuchs noch zur Reduktion tauglich sei. Zu diesem Zwecke wusch ich das Metallgemenge auf einem Filter mit Alkohol und Ather und gab es mit einer Lösung von 2 gr Lebertran auf 10 ccm Ather ohne Wasserzusatz ins Schüttelrohr füllte und mit Wasserstoff.

Schütteln Merkwürderweise erfolgte nur mehr eine ganz geringe Wasserstoffaufnahme In 27 Minuten 2 ccm Wasserstoff, dann 85 Minuten Druck keine Änderung des Volumens Über Nacht in Ruhe, es wurden 3,4 ccm absorbiert. Dann Schütteln 110 Minuten, es wurden noch 1,2 ccm absorbiert

Gesamtwasserstoff 5,45 ccm (korr) Jetzt saugte ich noch 10 c mit Wasser gesättigten Äther ein und schüttelte. Innerhalb 140 M nuten wurden nur 1,42 ccm (korr) absorbiert

9. Versuch, die Wirkungsdauer des palladinierten Nickels zu erproben.

Ich wollte nun sehen, wie lange Zeit das pall dinierte Nickel zur Reduktion von Lebertran brauc bar ist bezw wieviel Gramm Lebertran 2 gr pall dimiertes Nickel zu reduzieren vermögen. In d Ente palladinierte ich 2 gr von den früher erwähnte 10 gr palladinierten Nickels mit einer Lösung vo 0,15 gr Palladiumchlorür etc. Nach dem Einfüllen vo Wasserstoff saugte ich 1,5 gr Lebertran ein

Zeit in Minuten	13,	Druck	23,	35,
Absorb Wasserstoff in ccm	5,8,		7,6,	33,2

Absorbierter Wasserstoff dieser Bürette 29,75 ccm (korr). Frisc Füllung· Anfangs 47 Minuten Druck, dann von jetzt ab Druck u Wärme, nach 97 Minuten im Ganzen 40,2 ccm. Ruhe über Nach es wurden noch 20,6 ccm absorbiert Gesamtwasserstoffverbrauch d Bürette 51,25 ccm Wasserstoff (korr) Neue Füllung, Wärme, Dru und Schutteln 125 Minuten 40,4 ccm Ich saugte nun von Neue 2 gr Lebertran ein Nach 20 Minuten Verbrauch von 32,8 cc Wasserstoff Gesamtverbrauch dieser Bürette 64,43 ccm (korr Frische Füllung nach 176 Minuten 65,20 ccm Wasserstoff (korr Neue Füllung· nach 104 Minuten 55,28 ccm Wasserstoff (korr). E neute Füllung nach 90 Minuten 14 ccm (unkorr). Ruhe über Nach Andern Tags wieder Druck, Wärme und Schütteln und neue Füllun von 2 gr Lebertran Nach 220 Minuten 58,6 ccm (unkorr) Ko rigierte Anzahl der absorbierten ccm Wasserstoff dieser Bürette = 68,44 ccm. Frische Füllung

Zeit in Minuten	320,
Absorb. Wasserstoff in ccm	49,62 (korr).

Es wurde nun die Schüttelente abgenommen schief in heisses Wasser gestellt zwecks Schmelzen des reduzierten Lebertrans, das palladinierte Nicke so gut wie möglich absitzen gelassen und das über stehende Fett, welches aber kleine Teile der Kontakt substanz mitriss, abgegossen. Das Schüttelrohr wurde nun wieder mit Wasserstoff gefüllt, mit der Bürette verbunden und 2 gr Lebertran eingesaugt

Von jetzt ab wurde bis auf Weiteres ohne Druck nur unter An wendung von Wärme geschüttelt Zeit in Minuten 93, absorbierte Wasserstoff in ccm 20,6. Es wurde noch etwas angewärmt und dann über Nacht in Ruhe gelassen, es wurden 13,8 ccm absorbiert Dann schütteln und Anwendung von Wärme Nach 98 Minuten =

15,8 ccm — Verbrauch an Wasserstoff dieser Bürette 43,449 ccm (korr.) Erneute Füllung, anfangs 60 Minuten Schütteln ohne Druck und Wärme, dann wieder Druck und Wärme Nach 324 Minuten = 34,4 ccm Über Nacht in Ruhe Andern Tags bis gegen abend Ruhe Es wurden 8,8 ccm absorbiert Dann Druck und Wärme 90 Minuten Absorption 5,2 ccm Ruhe über Nacht Es wurden 1,2 ccm absorbiert Am nächsten Tag Druck, Wärme und Schütteln In 95 Minuten = 7,2 ccm Absorbierter Wasserstoff dieser Bürette = 50,84 ccm Frische Füllung Zeit in Minuten 335 = 8,06 ccm (korr.) Es wurden nun 2 gr Lebertran wieder eingesaugt und ohne Druck unter Anwendung von Wärme geschüttelt, nach 20 Minuten. 3,6 ccm Ruhe über Nacht, 5,2 ccm wurden absorbiert. Dann Schütteln unter Druck und Wärme 37 Minuten = 4,8 ccm Die Absorption ging nurmehr sehr langsam von statten. Die Wirksamkeit des Palladiums war fast völlig erschöpft. Nach 52 Minuten = 1,8 ccm, nach 67 = 2 ccm, nach 79 Minuten 3,4 ccm Dann 162 Minuten Ruhe In dieser Zeit wurden 1,4 ccm absorbiert. Dann Druck und Wärme und Schütteln, nach 40 Minuten 1,6 ccm Der Versuch wurde abgestellt Absorption von dieser Burette ab Einfüllen der letzten 2 gr Lebertran = 17,29 Wasserstoff (korr.)

Gesamtvolumen des absorbierten Wasserstoffs bei diesem Versuch 438,409 ccm (korr.). Das Reaktionsprodukt wurde in Chloroform gelöst, filtriert und in einer Kristallisationsschale zwecks Auskristallisierens bei Seite gestellt Das Produkt war zum Teil flüssig, zum Teil kristallinisch Es enthielt etwas colloidales Palladium und hatte noch schwach den charakteristischen Geruch des Lebertrans. Das Produkt sinterte bei 29° T. Schmelzpunkt 43° T Jodzahl 60.

10. Versuch, Reduktion von Lebertran mit palladiniertem Zinkpulver.

2 gr Zinkstaub schüttelte ich, um beigemengtes Zinkoxyd zu entfernen, mit Ammoniakflüssigkeit, filtrierte ab und wusch dann mit destilliertem Wasser aus Sodann behandelte ich das metallische Zinkpulver in gleicher Weise mit einer Lösung von 0,15 gr Palladiumchlorür in der Schüttelente, wie beim Nickel erwähnt wurde Nach Füllen mit Wasserstoff und Verbinden mit der Bürette wurden 2 gr Lebertran eingesaugt Es fand fast keine Absorption statt Ich saugte nun 10 ccm einer Mischung von gleichen Teilen Alkohol und Ather ein Wiederum wurde kein Wasserstoff absorbiert. Das metallische Zink wirkt also als Antikatalysator auf das Palladium. Der Versuch wurde abgebrochen Um mich aber zu überzeugen,

dass das Zinkpulver keine antikatalytischen Stoffe als Verunreinigung enthält, wurde es auf Schwefel, Phosphor, Blei und Arsen untersucht. Es fanden sich sehr viel Blei, Spuren Arsen, ziemliche Mengen Schwefel, kein Phosphor

Es erschien nun sehr interessant zu erfahren, ob diese Beimengungen des Zinks die antikatalytische Wirkung ausübten, oder das Zink als Metall an und für sich. Zu diesem Zwecke raspelte ich 2 gr chemisch vollständig reines Zink (für forensische Zwecke, Marke Kahlbaum) mit einer neuen reinen Stahlfeile, entfettete, ätzte an und palladinierte mit einer Lösung von 0,1 gr Palladiumchlorür etc. Dann saugte ich 2 gr Lebertran ein Die Wasserstoffarbsorption war fast gleich Null Trotz Schüttelns bei Druck und Wärme 362 Minuten lang, Ruhe über Nacht, wurden nur 3,8 ccm absorbiert Metallisches Zink wirkt also als Antikatalysator

11. Reduktionsversuch mit palladiniertem Blei und Aluminium.

Ich trat nun an die Frage heran, wie sich wohl andere Metalle wie Aluminium, Blei dem Palladium, Wasserstoff und Leberthran gegenüber verhalten Es erfolgte keine Absorption von Wasserstoff trotz Wärme und Druck. Genannte Metalle wirken Palladium gegenüber also als Antikatalysatoren

Ich erwog nun, dass vielleicht der bei den Versuchen mit Zink, Blei und Aluminium verwendete Wasserstoff zufällig irgend welche antikatalytisch wirkende Verunreinigungen enthalten könnte Zu diesem Zwecke stellte ich nochmals einen Versuch mit 2 gr Nickelpulver, einer Lösung von 0,1 gr Palladiumchlorür und 2 gr Lebertran an. Die Hydrogenisation verlief in normaler Weise

Es ist somit endgültig die antikatalytische Wirkung genannter Metalle erwiesen

12. Versuch mit palladiniertem Eisen, Zinn, Kupfer, Silber.

Es war nun von grossem Interesse, noch eine Reihe von anderen Metallen in ihrer Wirkung auf

Palladium und Wasserstoff zu untersuchen Zu diesem Zwecke palladinierte ich entfettetes, angeätztes und ausgewaschenes reduziertes Eisen (Ferr. reduct. officinale), chemisch reines Zinn-, Kupfer- und Silberpulver Sämtliche genannten Metalle erwiesen sich stark antikatalytisch Es erfolgte keine Absorption, selbst nicht bei Warme und Druck

13. **Reduktionsversuch mit palladiniertem Kobalt.**

2 gr reduziertes Kobaltpulver (Marke Kahlbaum) palladinierte ich mit einer Lösung von 0,017 gr Palladiumchlorur = 0,01 gr Palladium und saugte hiezu in die mit Wasserstoff gefüllte Schüttelente 5 gr Baumwollsamenöl (Cottonöl) ein. Die Jodzahl des Baumwollsamenöls beträgt 102—111.

C Paal und K. Roth (l c.) haben bereits nachgewiesen, dass bei der Reduktion des Cottonöls auch der aldehydartige Körper, welcher im Öl enthalten ist, reduziert wird Trotz mehrfacher Versuche mit reduziertem Öl erhielten sie keine Bechische Probe Auch der Träger der Halphenschen Reaktion (Öl, Schwefel in Schwefelkohlenstoff gelöst, Amylalkohol = Rotfärbung) wird reduziert und zwar dauernd Die Halphensche Probe verläuft nach Paal und Roth mit dem hydrogenisierten Fett negativ.

Das dem Nickel nahe verwandte Kobalt erwies sich wieder wie erstgenanntes Metall nicht antikatalytisch gegenüber Palladium als Wasserstoffüberträger.

Nach dem Einfüllen 5 Minuten Schütteln 1,4 ccm Wasserstoff-Absorption, nach 35 Minuten 7,2 ccm Dann Wärme und Druck Nach 85 Minuten 59,8 ccm + Vakuum Gesamtverbrauch an Wasserstoff dieser Bürette· 52,916 (korr.). Es erfolgte frische Füllung, Vakuum betrug 17,8 ccm Ruhe über Nacht. Nach Druck, Wärme und Schütteln 875 Minuten und Ruhe während zweier Nächte wurde der Versuch abgebrochen

Gesamtverbrauch an Wasserstoff 328,812 ccm (korr.).

Der Rückstand wurde in Chloroform gelöst, filtriert und das Chloroform auf dem Wasserbade verflüchtigt. Nach dem Erkalten resultierte eine feste, weisse Masse. Diese sinterte bei 52° T., schmolz bei 60° T. Die Jodzahl betrug 24,6.

13 Reduktionsversuch mit palladiniertem agnesium.

2 gr feinkörniges Magnesium (Sandkorngrösse), wurden entfettet, mit Wasser in das Schüttelrohr gespült und hiezu eine Lösung von 0,1 gr Palladiumchlorür = 0,06 gr Palladium gegeben Obgleich dieselbe nur einen Tropfen verdünnter Salzsäure enthielt, fand eine reichliche Wasserstoffentwicklung statt Infolgedessen war das Magnesium schwer zu dekantieren. Selbst bei Hinzugabe von Alkohol fand noch Wasserstoffentwicklung statt, doch setzte sich der grösste Teil des palladinierten Magnesiums zu Boden Ein weiterer Teil blieb in der überstehenden Flüssigkeit suspendiert Diese wurde durch ein kleines Filter gegossen. In der Ente wurde wieder mit Alkohol dekantiert und schliesslich mit Äther gewaschen, bis keine Wasserstoffentwicklung mehr stattfand. Das palladinierte Magnesium setzte sich nun sehr gut zu Boden Das Magnesium auf dem Filter wurde nun ebenfalls mit Alkohol und Äther gewaschen und in die Ente gespült. Das Palladium schied sich nicht, wie bei den früheren Versuchen, auf dem Magnesium aus, sondern war diesmal anscheinend zwischen den Magnesiumpartikelchen verteilt. Trotzdem ging der Hydrogenisationsversuch sehr gut von statten Das Magnesium nahm, sobald es ein wenig äthertrocken wurde, sofort bläulichweisse Farbe an infolge teilweiser Oxydation Ätherfeucht wurde dann Wasserstoff in die Ente geleitet. Sobald das Magnesium trocken wurde, nahm es selbst in der Wasserstoffatmosphäre die genannte bläulichweisse Farbe an. Nach dem Verbinden mit der Bürette wurden 2 gr Lebertran eingesaugt Die Absorption ging in ganz hervorragendem Masse von statten

Schütteln.	Zeit in Minuten	7,	22,
	Absorption in ccm	16,4,	55 + Vakuum

Absorbierter Wasserstoff dieser Bürette (korr.) 47,97 Neue Füllung. Das Vakuum betrug 48,8 ccm In 65 Minuten wurden 27,2 ccm absorbiert. Wasserstoff dieser Bürette incl Vakuum = 66,281 ccm (korr.). Von jetzt ab Schütteln unter Druck. 180 Minuten = 28 ccm Ruhe über Nacht Es wurden noch 32 ccm absorbiert. Schütteln 30 Minuten unter Druck = 4 ccm Schütteln ohne Druck 100 Minuten 0,5 ccm. Gesamtwasserstoffverbrauch der Bürette 55,95 ccm (korr.).

Nach Herstellung eines Vakuums wurden weitere 4 gr Lebertran eingesaugt. Die 2 gr palladinierten

Magnesiums bildeten nämlich eine ziemlich voluminöse Masse, die nur zum kleinsten Teil von den ersten 2 gr Lebertran benetzt wurde, während der grössere Teil trotz festen Klopfens an der Ente trocken und unvermischt mit Lebertran blieb.

Schon während des Einsaugens der 4 gr Lebertran wurden 5,687 ccm Wasserstoff (korr) absorbiert. Frische Bürettenfüllung. Während derselben war in der Ente ein Vakuum von 10,6 ccm entstanden Schütteln ohne Druck und Wärme 210 Minuten = 37,4 ccm Wasserstoff absorbiert Schütteln mit Druck und Wärme weitere 19 Stunden und Ruhe während zweier Nächte

Gesamter absorbierter Wasserstoff. 934,273 ccm in 29 Stunden und 2 Nächten.

Der feste reduzierte Lebertran wurde in warmem Äther gelöst und vom palladinierten Magnesium dekantiert. Dieses wurde wiederholt mit Äther nachgewaschen Die Ätherlösung wurde in eine Kristallisierschale gegeben und zwecks Auskristallisierens bei Seite gestellt. Nach dem Verdunsten des Äthers schied sich der reduzierte Lebertran in kristallinischen weissen Krusten aus Dieselben sinterten bei 36⁰ T. Schmelzpunkt bei 49⁰ T Die Jodzahl betrug 51,7

Das palladinierte Magnesium des letzten Versuches verblieb also im Schüttelrohre und ich prüfte nun, ob noch die katalytische Wirksamkeit desselben fortbesteht. Ich leitete über das ätherfeuchte Magnesium Wasserstoff, schloss die Hähne der Ente und verband sie mit der Bürette Zuletzt saugte ich 4 gr Lebertran ein

Schütteln ohne Druck und Wärme 53 Minuten = 12,8 ccm Absorption Druck 50 Minuten = 13 ccm Ohne Druck 25 Minuten = 3,4 ccm Gesamtwasserstoffverbrauch der Bürette 29,74 ccm (korr) Neue Füllung, 100 Minuten Druck = 16,4 ccm Ruhe über Nacht. Andern Tags 45 Minuten Druck 2,6 ccm Wärme und Druck 30 Minuten = 5,4 ccm Ohne Wärme und Druck Schütteln 35 Minuten = 2,2 ccm Gesamtverbrauch 58,04 ccm (korr)

Neue Füllung, Druck, Wärme und Schütteln 60 Minuten 22,29 ccm (korr)

Der Versuch wurde abgebrochen. Das Magnesium hatte sich also am Besten von allen verwendeten Katalysatorträgern bewährt.

15. Versuch Einfluss des Chloroforms auf Palladium

Nun wollte ich noch prüfen, wie sich Chloroform gegen Palladium verhält bezw inwieweit es antikata-

lytische Eigenschaften diesem gegenüber äussert. Deshalb löste ich den zum Teil reduzierten Lebertran von vorher in Chloroform, dekantierte vom palladinierten Magnesium, wusch dieses wiederholt mit Äther und behandelte weiter wie beim vorherigen Versuch. Ich saugte 4 gr Lebertran ein.

Schütteln ohne Druck und Wärme 10 Minuten = 2,2 ccm Absorption Druck 10 Minuten = 1,6 ccm Wärme und Druck 40 Minuten = 12,4 ccm Absorption. Ohne Wärme und Druck schütteln 25 Minuten = 2,8 ccm

Versuch abgebrochen. Das Chloroform wirkt also ebenfalls antikatalytisch wie Benzol und Aceton, jedoch etwas schwächer wie diese.

Ich löste nun den Lebertran in Chloroform, filtrierte ab, wusch abends das palladinierte Magnesium wiederholt mit Chloroform aus und liess es über Nacht sowie noch zwei Tage offen im Laboratorium liegen

Nach Verlauf dieser Zeit wollte ich sehen, ob das Palladium jetzt auch noch wirksam ist. Ich spülte es deshalb mit Äther in die Ente, goss diesen ab und behandelte weiter wie früher erwähnt Alsdann saugte ich 3 gr Leberthran ein.

Schütteln ohne Druck und Wärme 13 Minuten = 1,2 ccm. Druck 277 Minuten = 30 ccm, Wärme und Druck 40 Minuten 3 ccm.

Versuch abgebrochen. Das palladinierte Magnesium ist also noch in geringem Masse wirksam

II. Reduktionsversuche mit Metallhydroxyden, -oxyden und -karbonaten als Katalysatorträgern.

Für die Technik sind nun geschilderte Versuchsbedingungen mit metallischem Nickel und Magnesium zur Reduktion der Fette und ungesättigten Fettsäuren zu kostspielig. Ich sah mich daher nach billigeren Methoden um und versuchte nun als Katalysatorträger Metallhydroxyde und -karbonate. Gleichzeitig wollte ich prüfen, ob die Hydroxyde und Karbonate der Metalle, welche sich als Antikatalysatoren erwiesen hatten, in genannter Form ebenfalls lähmend auf das Palladium wirken, ob also das betreffende Element nur als Metall antikatalytisch wirkt, oder das Element an und für sich, also auch in seinen Verbindungen.

16 Reduktionsversuche mit palladiniertem Bleikarbonat.

1,24 gr Bleinitrat entsprechend 1 gr Bleikarbonat wurden in Wasser gelöst und daraus mit Sodalösung Bleikarbonat gefällt Dieses filtrierte ich ab, wusch es mit destilliertem Wasser aus, schlemmte den weissen Niederschlag in Wasser auf und schüttelte ihn mit einer Lösung von 0,01 gr Palladiumchlorür (= 0,006 gr Palladium) in wenig Wasser sowie 1 Tropfen verdünnter Salzsäure Die gelbe Lösung wurde entfärbt und das Bleikarbonat dabei mit einer gelben Schicht von gefälltem Palladiumhydroxydul überzogen. Es wurde nun abfiltriert, geringe Mengen von Palladium waren noch im Filtrat nachzuweisen. Der Niederschlag wurde mit Wasser, Alkohol und Äther gewaschen, mittels Äther in das Schüttelrohr gespült, absitzen gelassen, der Äther abgegossen und in die Ente Wasserstoff eingeleitet Es wurde die Ente zur Verdrängung des Athers etwas angewärmt, nach dem Erkalten die Hähne geschlossen und mit der Bürette verbunden. Zuletzt saugte ich 3 gr Lebertran ein. Durch den Wasserstoff wird das Palladiumhydroxydul zu feinst verteiltem metallischen Palladium reduziert Namentlich beim Erwärmen tritt diese Reaktion rasch ein

Schütteln unter Wärme und Druck. Es erfolgte keine Absorption von Wasserstoff.

Ich palladinierte nun unter etwas anderen Bedingungen, indem ich zu einer Lösung von 1,24 gr Bleinitrat sofort eine solche von 0,01 gr Palladiumchlorür hinzugab und mit Natriumkarbonat das Bleikarbonat und Palladiumhydroxydul zusammen fällte. Diesmal enthielt das Filtrat kein Palladium mehr. Weitere Behandlung wie vorher Ich saugte 2 gr Lebertran ein. Es erfolgte abermals keine Absorption Der Versuch wurde abgebrochen

Alsdann verrieb ich 2 gr käufliches, chemisch reines Bleikarbonat (Cerussa) fein mit Wasser, gab eine Lösung von 0,017 gr Palladiumchlorür (0,01 gr Palladium) hinzu, schüttelte kräftig um und stellte aufs Wasserbad Erst auf Zusatz von weiteren 2 gr Bleikarbonat war alles Palladium als Palladiumhydroxydul gefällt und die gelbe Lösung farblos geworden. Das Filtrat war frei von Palladium. Weiterbehandlung

wie vorher. Einsaugen von 4 gr Baumwollsamenöl. Wiederum erfolgte bei Druck und Wärme keine Absorption von Wasserstoff.

Der Versuch wurde abgebrochen. Blei wirkt also sowohl als Metall wie in seinen Verbindungen antikatalytisch auf Palladium.

17 Reduktionsversuche mit palladiniertem Zinkkarbonat.

1,29 gr reines Zinksulfat entsprechend 1 gr Zinkkarbonat wurde in Wasser gelöst und 0,01 gr Palladiumchlorür, ebenfalls in Wasser gelöst, zugefügt. Daraus fällte ich mit Soda Zinkkarbonat mit Palladiumhydroxydul zugleich aus und filtrierte ab. Das Filtrat enthielt kein Palladium Sodann wusch ich mit Wasser, Alkohol und Äther und verfuhr weiter wie im vorstehenden Versuch angegeben. Nach dem Einsaugen von 2 gr Lebertran begann ich mit dem Schütteln

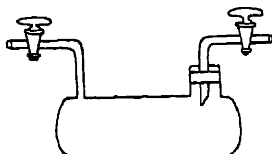
22 Minuten = 1 ccm Absorption. Druck 10 Minuten = 1,2 ccm. Druck und Wärme 23 Minuten 4 ccm Druck allein 25 Minuten 1,6 ccm Über Nacht in Ruhe. Es wurden 4,8 ccm (unkorr) absorbiert. Andern Tags Druck 285 Minuten 15,4 ccm. Ruhe 150 Minuten = 2,0 ccm. Druck und Wärme 200 Minuten Es wurde diesmal nach dem Erkalten einmal 3/4 Stunden, einmal 1 Stunde lang erwärmt = 21,6 ccm. Ruhe über Nacht Andern Tags bis 5 Uhr Abends Ruhe Es wurden 11,7 ccm absorbiert

Neue Füllung 150 Minuten Druck, Wärme und Schütteln = 13,8 ccm Ruhe über Nacht Absorption von 0,2 (unkorr) Druck und Wärme 320 Minuten = 12,6 ccm. Ruhe 345 Minuten = 4,6 ccm Druck, Wärme und Schütteln 45 Minuten 2,2 ccm. Über Nacht Ruhe, Absorption 2 ccm

Versuch wurde abgestellt Gesamtabsorption von Wasserstoff = 88,4409 ccm

Alsdann verrieb ich 2 gr käufliches, chemisch reines Zinkkarbonat fein, schlämmte dasselbe in Wasser auf, gab eine Lösung von 0,017 gr Palladiumchloür (= 0,01 Palladium) hinzu und schüttelte kräftig. Das Zinkkarbonat überzog sich mit braunem Palladiumhydroxydul Das Filtrat enthielt noch Spuren von Palladium. Es wurde abfiltriert, mit Wasser, Alkohol und Äther gewaschen und in einem Uhrgläschen auf dem Wasserbad getrocknet. Ich gab das palladinierte Zinkkarbonat nun in eine Stopfenente. Dieselbe ist

konstruiert wie die bisher verwendete Schüttelente nur mit dem Unterschied, dass das eine Glaszuleitungsrohr mittels eines durchbohrten Gummistopfens von der Ente entfernt werden und wieder gasdicht in den Hals derselben eingesetzt werden kann Dadurch ist es ermöglicht, den Katalysator vollständig trocken, oder auch grobkörnigere Substanzen in die Schüttelente zu geben



Ich gab 4 gr Cotonöl hinzu, füllte die Ente mit Wasserstoff und verband mit der Bürette Die Absorption von Wasserstoff ging bei diesem Versuche besser vor sich als beim vorherigen

Schütteln 60 Minuten 10,4 ccm

Wärme und Druck 70 Minuten 57,0 ccm + Vakuum. Verbrauch dieser Bürette = 59,725 ccm (korr) Neue Füllung Vakuum = 10,4 ccm Wärme und Druck = 39 Minuten = 69,8 ccm + Vakuum Verbrauch der Bürette 71,027 (korr.) (incl erstes Vakuum) Das Öl war bereits fest geworden Neue Füllung, Vakuum = 9,2 ccm Wärme und Druck 130 Minuten = 70,895 ccm (korr) (incl Vakuum) Das Öl ist bereits ganz hart Neue Füllung Über Nacht ein Vakuum von 16 cm Wärme und Druck 145 Minuten = 72,663 ccm (korr) (incl Vakuum) Neue Füllung 115 Minuten ohne Druck und Wärme schütteln, 216 mit Druck und Wärme = 75,6738 ccm (korr)

Neue Füllung, Druck und Wärme noch 110 Minuten = 1,77 ccm (korr) Abgebrochen

Gesamtverbrauch 351,753 ccm (korr).

Das reduzierte Fett wurde in Chloroform gelöst und dieses auf dem Wasserbad verjagt Das Fett war hart und weiss Es sinterte bei 50°, schmolz bei 65°. Die Jodzahl betrug 0,41 Wahrscheinlich war schon beim Durchleiten des Wasserstoffs durch die mit dem Katalysator und Öl gefüllte Ente ein Teil desselben absorbiert worden und entzog sich dadurch der Messung.

2 gr Zinkkarbonat verrieb ich abermals fein mit Wasser, gab eine Lösung von 0,017 gr Palladiumchlorür hinzu und rasch Hydrazinhydrat. Sofort wurde das Palladium zu Metall reduziert und überzog beim

Schütteln das Zinkkarbonat. Filtrieren, Waschen etc wie vorher Nach dem Verbinden mit der Bürette saugte ich 4 gr Sesamöl ein

C. Paal und K. Roth (l c) wiesen nach, dass bei der Reduktion des Sesamöls auch der Träger der Baudouinschen Reaktion eine Veränderung erleidet und das reduzierte Sesamöl die Baudouinsche Reaktion nicht mehr gibt Mit der Zeit wird aber der reduzierte Trager durch den Sauerstoff der Luft wieder reoxydiert, während sich das reduzierte Öl selbst nicht verändert. Alsdann tritt die Baudouinsche Reaktion wieder ein. Das verwendete Sesamöl war gelb, geruchlos, von angenehmen Geschmack und nicht trocknend Die Jodzahl des Sesamöls beträgt 103 bis 112

Schütteln 20 Minuten 1,2 ccm Absorption Druck 40 Minuten 3,2 ccm. Druck und Wärme 90 Minuten 1 ccm. Gesamtabsorption 4,54 ccm Wasserstoff (korr)

Der Versuch wurde abgebrochen. Auf genannte Weise palladiniertes Zinkkarbonat wirkt also sehr schlecht als Katalysator

Das Gemisch blieb 23 Tage in Ruhe im Schüttelrohr. Nach dieser Zeit wurde abermals das Volumen abgelesen Es wurden noch 27,83 ccm Wasserstoff absorbiert Ich löste das Öl in Chloroform, filtrierte und verjagte dieses auf dem Wasserbad. Das Öl war zum Teil etwas fest, zum Teil flüssig.

18. Versuch mit palladiniertem Zinkoxyd.

2 gr chemisch reines, käufliches Zinkoxyd zerrieb ich fein, schlämmte es in Wasser auf, schüttelte mit einer Lösung von 0,017 gr Palladiumchlorür, stellte einige Zeit aufs Wasserbad und filtrierte Das Filtrat enthielt kein Palladium mehr. Es wurde mit Wasser, Alkohol und Äther gewaschen und getrocknet, sodann in die Stopfenente gegeben nebst 3 gr Baumwollsamenöl und Wasserstoff hindurchgeleitet Es waren nach Schütteln, Wärme und Druck 650 Minuten lang 150,306 ccm verbrauchter Wasserstoff abgelesen worden. Wahrscheinlich war schon während des Durchleitens von Wasserstoff durch die Ente eine Menge desselben absorbiert worden, denn nach dem Lösen des Fettes

in Chloroform, Filtrieren und Verdampfen des Lösungsmittels auf dem Wasserbade resultierte eine reinweisse feste Masse, die bei 38° T. sinterte und bei 48° T. schmolz Die Jodzahl betrug 42,2.

Metallisches Zink wirkt also antikatalytisch, sein Oxyd und Karbonat dagegen sind auf nassem Wege mit Palladium präpariert, als Katalysatorträger noch brauchbar.

19. Reduktionsversuche mit palladiniertem Aluminiumhydroxyd.

8,64 gr Aluminiumsulfat entsprechend 2 gr Aluminiumhydroxyd wurden in Wasser gelöst, hiezu eine Lösung von 0,01 gr Palladiumchlorür gegeben, auf dem Wasserbade erwärmt, mit verdunnter Sodalösung gefällt und abfiltriert Das Filtrat enthielt kein Palladium mehr Ich wusch mit Wasser, Alkohol und Äther und trocknete im Vakuumexsikkator. Es resultierte eine weisse, zerreibliche Masse. Eine kleine Probe davon wurde in ein Reagensglas gegeben und mit etwas Wasser und Hydrazinhydrat versetzt Es erfolgte nur schwache Graufärbung Möglicherweise war beim Auswaschen mit Wasser ein Teil des Palladiums in Lösung gegangen, oder das Palladiumhydroxydul wurde vom Aluminiumhydroxyd eingehüllt und dadurch in seiner Wirkung geschwächt. Wie der Schüttelversuch zeigte, war die Absorption von Wasserstoff eine ganz geringe.

Es wurde deshalb die Fällung des Palladiums in anderer Weise vorgenommen, hier fand eine reichliche Aufnahme von Wasserstoff statt

8,64 gr Aluminiumsulfat löste ich abermals in Wasser, erwärmte auf dem Wasserbad und fällte mit Ammoniak Aluminiumhydroxyd. Dieses wurde filtriert, was viel rascher von statten ging als beim vorherigen Versuch Dann wurde mit Wasser, Alkohol und Äther gewaschen und im Vakuumexsikkator getrocknet Das Aluminiumhydroxyd wurde dann fein zerrieben, mit Wasser aufgeschlämmt, auf dem Wasserbade erwärmt und mit einer Lösung von 0,1 gr Palladiumchlorür = 0,006 gr Palladium geschüttelt Die Palladinierung ging sehr gut von statten, das Aluminium-

hydroxyd war diesmal gelb gefärbt, während es bei dem ersten Versuch weiss mit schwachem Stich ins Gelbliche war. Eine Spur davon mit Natriumkarbonat, Wasser und Hydrazinhydrat gab eine graubraune Färbung. Ich filtrierte, was langsam von statten ging, wusch mit Wasser, Alkohol und Äther, trocknete im Vakuumexsikkator, zerrieb fein und gab es in die Stopfenente, füllte 6 gr Baumwollsamenöl ein sowie Wasserstoff. Diesmal ging die Wasserstoffabsorption sehr gut von statten, aber erst bei Druck und Wärme, wodurch zu metallischem Palladium reduziert wurde und sich der Katalysator schwärzte

Schütteln 130 Minuten = 0,6 ccm Wasserstoff, Druck 55 Minuten 2,6 ccm Wasserstoff Druck und Wärme 370 Minuten = 65,4. Gesamtabsorption der Bürette = 60,75 ccm (korr) Neue Füllung. Von jetzt ab stets Druck und Wärme und zwar abends noch 30 Minuten, dann Ruhe über Nacht. Andern Tags 310 Minuten Wärme und Druck 76,317 ccm (korr). Frische Füllung, nach 175 Minuten = 36,06 ccm (korr) Neue Füllung, nach 115 Minuten Wärme und Druck und Ruhe über Nacht = 37,8304 ccm (korr)

Neue Füllung	175	Minuten	= 71,315	ccm (korr)
Frische Füllung	240	»	= 69,112	» »
» »	300	»	= 56,83	» »

Der Versuch wurde, obgleich nach jeder Ablesung noch 10—20 ccm Wasserstoff absorbiert wurden, abgebrochen. Die Hauptsache war, dass ich mich von der Aktivität des palladinierten Aluminiumhydroxyds überzeugt hatte Ich löste in Chloroform und filtrierte. Es resultierte eine klare, gelbliche Flüssigkeit. Das Chloroform wurde am Wasserbad verjagt.

Nach dem Erkalten war das Fett gelblichweis und hart. Es sinterte bei 47° T., schmolz bei 58° T. Die Jodzahl betrug 22,2

Gesamtwasserstoffverbrauch 408,2151 ccm (korr) in 31½ Stunden und 2 Nächten.

20 Reduktionsversuche mit palladiniertem Magnesiumoxyd.

Eine kleine Menge Magnesiumoxyd (käufliche, chemisch reine Magnesia usta) schlämmte ich in etwas Wasser auf und schüttelte mit einer Lösung von einigen Milligrammen Palladiumchlorür Behandlung wie bisher. Ich spülte nun mit Äther in die gewöhn-

liche Schüttelente, liess absitzen und goss den Äther ab. Dann leitete ich über das ätherfeuchte Gemisch reinen Wasserstoff und verdrängte den Äther durch leichtes Erwärmen etc. Nach dem Einsaugen von 4 gr Leberthran schüttelte ich

Zeit in Minuten 5, 11, Absorb Wasserstoff in ccm 18,8, 38,2 = 33,08 ccm Wasserstoff (korr) Neue Füllung in 7 Minuten = 21,6 ccm. 70 Minuten Ruhe, Absorption weitere 24,2 ccm Gesamtwasserstoff der Bürette = 39,5 ccm (korr) Neue Füllung In 125 Minuten = 46,2 ccm Druck und Schütteln 98 Minuten = 31 ccm Gesamtwasserstoff der Bürette = 67,255 ccm (korr) Neue Füllung Wärme und Druck in 40 Minuten = 65,1 ccm Neue Füllung. Wärme und Druck 128 Minuten und Ruhe über Nacht Es wurde noch 785 Minuten unter Wärme und Druck geschüttelt, dann wurde der Versuch abgebrochen

Gesamtwasserstoffverbrauch 425,815 ccm (korr.).

Das reduzierte Öl wurde in dem Schüttelrohr unter Erwärmen in Essigäther gelöst und in eine Kristallisierschale zwecks Ausscheidens filtriert. Es enthielt noch etwas fein verteilte palladinierte Magnesia. Deshalb löste ich es nochmals in Chloroform, filtrierte in ein Kölbchen und verjagte das Chloroform auf dem Wasserbad Der Rückstand wog 3,6 gr, war reinweiss und fest. Das Fett sinterte bei 46° T., schmolz bei 60° T. Die Jodzahl betrug 4,3

Die palladinierte Magnesia in der Schüttelente wusch ich auf dem Filter mehrmals mit Essigäther, dann mit Äther nach, spülte mit letzterer Flüssigkeit in die Ente etc Ich wollte mich von ihrer etwa noch bestehenden Wirksamkeit überzeugen. Nach Einsaugen von 2 gr Lebertran schütteln

Nach 10 Minuten = 1,6 ccm — Druck 43 Minuten = 9,2 ccm. Druck und Wärme 30 Minuten 24,8 ccm Gesamtverbrauch der Bürette 31,9 ccm (korr) Neue Füllung 5 Minuten ohne Druck und Wärme = 1,8 ccm Druck 100 Minuten = 19 ccm Druck und Wärme 93 Minuten = 56 ccm Gesamtwasserstoff der Bürette 68,787 ccm (korr) Neue Füllung, Druck und Wärme 20 Minuten, dann Ruhe über Nacht. Andern Tags 400 Minuten Wärme und Druck = 71,564 ccm (korr.) Neue Füllung, Wärme und Druck 180 Minuten, über Nacht in Ruhe, andern Tags 60 Minuten, Wärme Druck. Die Absorption erfolgte am Schlusse nur mehr sehr langsam = 7,69 ccm (korr)

Gesamtverbrauch = 179,941 ccm (korr) Das reduzierte Fett wurde wie beim letzten Versuch behandelt Es sinterte bei 44°, schmolz bei 52°. Die Jodzahl betrug 33,8

1 gr Magnesiumoxyd schlämmte ich in Wasser auf und gab eine Lösung von 0,01 gr Palladiumchlorür hinzu etc Alsdann löste ich 3 gr chemisch reine Ölsäure in der entsprechenden Menge Ätzkali = 12 ccm $^1/_1$ N KOH, füllte zwecks Lösung der Seife das Ganze mit Wasser auf 32 ccm auf, mischte dieselben in einer Reibschale mit der palladinierten Magnesia und saugte sie in die mit Wasserstoff gefüllte und mit der Bürette verbundene Ente ein Es wurde dabei ein Teil versehentlich verschüttet, sodass das Volumen nur mehr 30,6 ccm betrug.

Schütteln 5 Minuten — keine Absorption Die palladinierte Magnesia blieb gelbbraun, ohne Wärme fand anscheinend keine Reduktion statt Wärme ohne Druck Nach 60 Minuten = 1,2 ccm Über Nacht in Ruhe Es trat in dieser Zeit erst vollends die Reduktion ein und wurde die Magnesia grau. Absorption 9,6 ccm. — Wärme, Druck und Schütteln Jetzt kam die graue Farbe immer mehr zum Vorschein 60 Minuten = 68,8 ccm + Vakuum Verbrauch der Bürette 71,943 ccm (korr). Neue Füllung Das Vakuum betrug 6,6 ccm Schütteln ohne Wärme und Druck 70 Minuten = 37 ccm Druck 5 Minuten = 162 ccm Die Flüssigkeit wurde bedeutend dickflüssiger infolge Bildung von stearinsaurem Kalium Ruhe 135 Minuten = 11,4 ccm Absorption. Druck und Schütteln 45 Minuten = 11,8 ccm Absorption der Bürette = 69,796 ccm (korr). Neue Füllung. Druck 50 Minuten = 6,2 ccm Wärme ohne Druck 55 Minuten = 11,6 ccm. Druck und Wärme 323 Minuten Nach dem Auslöschen der Flamme erstarrte die Flüssigkeit jedesmal sehr rasch Am Schluss nur mehr sehr langsame Absorption = 23,8 ccm. Bürette = 36,01 ccm (korr)

Gesamtverbrauch = 177,749 ccm (korr.)

Der Rückstand wurde nun mit heissem Wasser versetzt, die Ente in einen Topf mit heissem Wasser gestellt zwecks Lösung und abfiltriert. Die palladinierte Magnesia wurde wiederholt mit heissem Wasser gewaschen. Sie war sehr voluminös.

Um zu sehen, ob die Magnesia noch wirksam sei, wurde sie mit einer Lösung von 2 gr Ölsäure, gelöst in 18 ccm Normal Kalilauge, gemischt, auf 30 ccm verdünnt, angerieben und in die mit Wasserstoff gefüllte Ente eingesaugt.

Schütteln 190 Minuten = 72,16 ccm Druck 35 Minuten = 4,6 ccm Gesamtverbrauch 64,698 ccm (korr) Neue Füllung Druck 39 Minuten = 5,2 ccm Wärme und Druck 335 Minuten = 17,0 ccm. Ruhe über Nacht. Andern Tags Wärme und Druck 600 Minuten = 12 ccm Abgestellt. Wasserstoff der Bürette 25,96 ccm (korr)

Im Ganzen sind verbraucht 90,658 ccm Wasserstoff (korr.) Am Schlusse ging die Reduktion nur mehr sehr langsam vor sich, die Lösung war jedoch noch flüssig, nicht fest, also nur zum Teil reduziert. Ich filtrierte ab, das Filtrat war grau durch feinst verteilte palladinierte Magnesia und nicht klar zu bekommen Das Filtrat säuerte ich mit Salzsäure an und schüttelte mit Äther In diesem löste sich die Stearinsäure, in der Zwischenschicht, zwischen Wasser und Äther war eine schwarze Zone von Palladium zu bemerken Den Äther gab ich in eine Kristallisierschale und erhielt Kristalle von fester Stearinsäure, welche aber noch unreduzierte Ölsäure enthielten, denn sie sinterten bei 54° T, schmolzen bei 66° T Die Jodzahl betrug 16,1

21 Reduktionsversuch mit palladiniertem Magnesiumkarbonat.

Zu einem neuen Versuch schlämmte ich 1 gr Magnesiumkarbonat (Magnesia carbonica) in Wasser auf, versetzte mit einer Lösung von 0,01 gr Palladiumchlorür und schüttelte Das Palladiumhydroxydul schlug sich sehr schön am Magnesiumkarbonat nieder, das Filtrat war blank und frei von Palladium Weiterbehandlung wie früher. Zum Schluss saugte ich 2 gr Leberthran in die Schüttelente ein.

Ruhe 6 Minuten, Absorption = 14,2 ccm Wasserstoff Schütteln 66 Minuten = 29,2 ccm Gesamtwasserstoff der Bürette = 44,382 ccm (korr) Neue Füllung Schütteln 21 Minuten = 3,6 ccm Druck 132 Minuten = 18,6 ccm Druck und Wärme = 180 Minuten = 54,8 ccm

Gesamtwasserstoff = 67,316 ccm (korr.) Frische Füllung 212 Minuten Wärme und Druck = 71,181 ccm (korr) nebst Vakuum Neue Füllung, Vakuum betrug 4,6 ccm. 10 Minuten Wärme und Druck, dann Ruhe über Nacht. Andern Tags Wärme und Druck 630 Minuten = 48,2 ccm Ruhe über Nacht Andern Tags 180 Minuten Wärme und Druck = 12,6 ccm 120 Minuten Ruhe, dann 60 Minuten Wärme und Druck 0,2 ccm. Gesamtwasserstoff der Bürette 54,37 ccm (korr) Der Versuch wurde abgebrochen.

Im Ganzen waren 237,249 ccm Wasserstoff (korr.) verbraucht. Das reduzierte Fett wurde in Chloroform gelöst und dieses auf dem Wasserbad verjagt. Es war fest und reinweiss. Sintern bei 49°, schmelzen bei 61°. Jodzahl ist 3,2.

Ich löste nun 2,9 gr Magnesiumsulfat ($MgSO_4 \cdot 7 H_2O$) — entsprechend 1 gr Magnesiumkarbonat — in Wasser, gab eine Lösung von 0,01 gr Palladiumchlorür hinzu und fällte mit Natriumkarbonatlösung. Im Filtrat war kein Palladium mehr nachzuweisen. Weiterbehandlung wie bisher Zuletzt saugte ich 3 gr Lebertran ein

Schütteln 35 Minuten, Absorption = 3,2 ccm Wasserstoff Druck 20 Minuten = 0,4 ccm Wärme und Druck 26 Minuten = 5,4 ccm. Druck 14 Minuten = 1,2 ccm Wärme und Druck 130 Minuten 15,8 ccm Druck 187 Minuten = 12,8 ccm. Druck und Wärme 88 Minuten = 14 ccm Gesamtwasserstoff der Bürette = 44,93 ccm (korr) Neue Füllung Druck = 18 Minuten = 2 ccm Wärme und Druck 43 Minuten = 7 ccm Ruhe über Nacht. Absorption 14,2 ccm Absorbierter Wasserstoff dieser Bürette 20,24 ccm (korr). Der Versuch wurde abgebrochen

Im Ganzen sind 59,17 ccm (korr) verbraucht

Wie aus den Versuchen mit palladiniertem Aluminiumhydroxyd, Zinkkarbonat, Magnesiumoxyd und -karbonat ersichtlich ist, findet eine bedeutend grössere Absorption von Wasserstoff statt, wenn das Palladiumhydroxydul mit den in Wasser aufgeschlämmten Oxyden bezw Karbonaten gefällt wird, als wenn genannte Verbindungen aus ihren Salzlösungen und Palladiumchlorürlösung zusammen mit Natronlauge bezw. Sodalösung gefällt werden. In diesem letzteren Falle wird viel Palladiumhydroxydul durch den Niederschlag eingehüllt und dadurch unwirksam.

22 Reduktionsversuch mit palladiniertem Calciumkarbonat.

1 gr chemisch reines Calciumkarbonat (Calc carb. praecip) schlämmte ich in etwas Wasser auf und schüttelte mit eine Lösung von 0,01 gr Palladiumchlorür. Das Filtrat war frei von Palladium etc Am Schlusse saugte ich 3 gr Leberthran ein

Schütteln 285 Minuten = 56,887 ccm (korr) + Vakuum Neue Füllung Das Vakuum betrug 13,6 ccm Schütteln 150 Minuten = 19 ccm Druck 30 Minuten = 4,4 ccm. Es wird der Leberthran bereits fest. Wärme und Druck 125 Minuten = 37,4 ccm. Ruhe über Nacht. Es wurden noch 27,734 ccm absorbiert. Verbrauch dieser Bürette = 73,445 ccm (korr) Neue Füllung 221 Minuten Wärme und Druck = 50,8 ccm. Schütteln allein 50 Minuten =

4,4 ccm Gesamtwasserstoff = 64,603 ccm (korr) Frische Füllung. Wärme und Druck 105 Minuten = 7,2 ccm Schütteln allein 15 Minuten = 0,8 ccm Wärme und Druck 307 Minuten = 32,8 ccm. Über Nacht in Ruhe, ebenso andern Tags bis abends 5 Uhr = 15,6 ccm Wärme und Druck 165 Minuten = 22,894 ccm + Vakuum Ruhe über Nacht Gesamtverbrauch = 70,354 ccm Wasserstoff (korr.) Am nächsten Tag neue Füllung Das Vakuum betrug 9,2 ccm Wärme und Druck 217 Minuten = 14,6 ccm Schutteln allein 105 Minuten = 2,4 ccm Wärme und Druck 75 Minuten = 3,2 ccm Bürettenverbrauch 23,82 ccm (korr)

Gesamtwasserstoffverbrauch = 289,109 ccm (korr). Der Versuch wurde abgebrochen.

Ich löste in Chloroform, filtrierte und verjagte dieses auf dem Wasserbad. Das reduzierte Fett war reinweiss und fest. 1 Tropfen des Ausgangslebertrans in 20. Tropfen Schwefelkohlenstoff gelöst gab auf Zufügen eines Tropfens concentrierter Schwefelsäure sehr schöne Violettfärbung (Lipochromreaktion) Derselbe Versuch mit dem reduzierten Lebertran vorgenommen zeigte trotz der unvollständigen Reduktion nicht eine Spur der Reaktion. Das Fett sinterte bei 32⁰ T., schmolz bei 45⁰ T. Die Jodzahl 51,8.

Bei den früher genannten Versuchen mit palladinierten Metallen als Katalysatoren wurde metallisches Calcium nicht verwendet, weil dasselbe beim Palladinieren zum grössten Teil zu Calciumhydroxyd zersetzt würde und wahrscheinlich mit Palladium durch kontaktelektrische Vorgänge eine explosionsartige Zersetzung erfolgen würde

23. Reduktionsversuch mit palladiniertem Calciumphosphat

Ich kochte Calciumphosphat kurz in verdünntem Ammoniak, um alles Phosphat in Tertiäres zu verwandeln, filtrierte, wusch mit Wasser, gab samt Filter auf einen Tonteller und zuletzt auf einem Uhrglas aufs Wasserbad zum Trocknen. 1 gr davon schlämmte ich in Wasser auf, gab eine angewärmte Lösung von 0,017 gr Palladiumchlorür hinzu und erwärmte das Ganze auf dem Wasserbad auf 40°. Das Calciumphosphat überzog sich mit Palladiumhydroxydul. Das Filtrat war zwar klar, enthielt aber noch Spuren von Palladium. Mit Wasser etc gewaschen und getrocknet.

Ich zerrieb die Substanz in einer Reibschale, füllte in die Stopfenente, gab 2 gr Baumwollsamenöl hinzu und füllte mit Wasserstoff Am Schlusse verband ich die Ente mit der Burette

Schütteln 5 Minuten, keine Absorption, 10 Minuten unter Druck = 1 ccm Wärme und Druck 130 Minuten = 59,8 ccm Schütteln ohne Druck 60 Minuten = 1,8 ccm Wärme und Druck 105 Minuten = 21 ccm + Vakuum Bürette = 74,438 ccm (korr) Neue Füllung. Das Vakuum betrug 9,60 ccm. Wärme und Druck 310 Minuten = 63,6 ccm Über Nacht in Ruhe, es wurden noch 9,8 ccm absorbiert. Gesamtwasserstoff der Bürette = 73,552 ccm (korr) Der Versuch wurde abgebrochen.

Gesamtwasserstoff des Versuchs = 147,990 ccm (korr.) Das Fett wurde in Chloroform gelöst und filtriert. Es war braun durch colloidales Palladium. Es sinterte bei 54° T., schmolz bei 65° T. Die Jodzahl betrug 17,5

24. Reduktionsversuch mit palladiniertem Cadmiumkarbonat.

2 gr Cadmiumkarbonat zerrieb ich fein, schlämmte es in Wasser auf und schüttelte mit einer Lösung von 0,017 gr Palladiumchlorür. Alsdann stellte ich kurze Zeit aufs Wasserbad und filtrierte. Das farblose Filtrat enthielt kein Palladium mehr Weitere Behandlung genau wie beim vorigen Versuch.

Schütteln 5 Minuten, keine Absorption, Druck 25 Minuten = 3,4 ccm. Wärme und Druck 55 Minuten = 56,2 ccm + Vakuum. Bürette = 53,83 ccm (korr) Das Fett ist schon zum Teil erstarrt Neue Füllung Vakuum = 6,8 ccm Wärme und Druck 155 Minuten = 74,4 + Vakuum. Bürette = 73,351 ccm (korr). Neue Füllung Vakuum = 15,4 ccm Wärme und Druck = 55 Minuten = 28,8 ccm. Ruhe über Nacht Es wurden noch 3,4 ccm absorbiert. Wärme und Druck 365 Minuten = 23,8 ccm Bürettenwasserstoff = 64,57 ccm (korr)

Der Versuch wurde abgebrochen. Gesamter absorbierter Wasserstoff = 191,761 ccm (korr). Es wurde in Chloroform gelöst etc. Sintern bei 54° T, schmelzen bei 65° T. Die Jodzahl betrug 10,9.

25. Reduktionsversuch mit palladiniertem Eisenhydroxyd.

3,03 gr reines sublimiertes Eisenchlorid, entsprechend 2 gr Eisenhydroxyd, löste ich in Wasser

und fällte mit Kalilauge Eisenhydroxyd Dieses filtrierte ich ab und wusch mit Wasser. Dann schlämmte ich in Wasser auf und schüttelte mit einer Lösung von 0,01 gr Palladiumchlorür. Alles Palladium wurde gefällt, das Filtrat war frei davon Es wurde mit Wasser, Alkohol, Äther gewaschen, mit letzterem in die Schüttelente gespült, der Äther nach dem Absitzen abgegossen, Wasserstoff eingeleitet, durch leichtes Erwärmen der Äther verflüchtigt und nach dem Erkalten mit der Bürette verbunden Zuletzt saugte ich zwei gr Lebertran ein.

Schütteln 147 Minuten = 2 ccm Druck = 45 Minuten = 2,6 ccm Wärme und Druck 55 Minuten = 4,2 ccm Druck 145 Minuten = 1,8 ccm Wärme und Druck 70 Minuten = 8,6 ccm Ruhe 60 Minuten = 1 ccm Ruhe über Nacht. Es wurden 2 ccm absorbiert Druck 50 Minuten = 1 ccm Druck und Wärme 125 Minuten = 10,4 ccm Druck 540 Minuten = 16,8 ccm Ruhe uber Nacht = 1 ccm Absorption

Die Schüttelente wurde nun ohne Schütteln längere Zeit sich selbst überlassen und von Zeit zu Zeit das Volumen abgelesen Von selbst ging die Absorption langsam weiter Nach 6 Tagen waren 51,0 ccm Wasserstoff absorbiert worden, nach weiteren 6 Tagen = 41,5 ccm Innerhalb zweier Tage wurden 13,2 ccm, am andern Tag 7,2, am nächsten 5,8, tags darauf 5,2, nach weiteren 2 Tagen 4,6 ccm Wasserstoff absorbiert. Es erfolgte nun Druck, Wärme und Schütteln 150 Minuten = 17,8 ccm Nach 3 Tagen war die Absorption = 1,2 ccm Wärme, Druck und Schütteln 190 Minuten = 13,2 ccm Wasserstoff.

In der Ente hatten sich Wassertropfen gebildet Der Versuch wurde abgebrochen Insgesamt waren 194,895 ccm Wasserstoff (korr.) verbraucht worden Ich entfernte nun das Wasser in der Ente mittels Alkohol, löste sodann in Chloroform das Fett und filtrierte. Nach dem Verjagen des Chloroforms verblieb erstarrtes, reduziertes Fett Das schwarze Eisen trocknete ich nun im Vakuum, löste eine Probe in Salzsäure und versetzte mit Kaliumpermanganatlösung. Diese wurde sofort entfärbt. Um zu sehen, ob die Reduktion des Eisenhydroxyds sich zu Oxydul oder zu Oxyduloxyd vollzog, berechnete ich, wie viel Permanganat 0,1 gr Oxydul zur Oxydation braucht

$$5\,FeO \quad KMnO_4 = 0{,}1 : X \cdot X = \frac{15{,}803}{5 \cdot 71{,}85} = 0{,}04\,KMnO_4$$

5.71,85 158,03

Ich wog nun von dem reduzierten Eisen 0,12 gr ab. Wäre dieses nun reines Oxydul, so bräuchte es nach Gleichung 0,1 0,04 = 0,124 X = 0,0496 gr Permanganat zur Oxydation. Ich löste nun das Eisen im Kohlensäurestrom, damit keine Oxydation eintritt, in verdünnter Schwefelsäure unter Erwärmen, verdünnte mit Wasser und titrierte mit $^1/_{100}$ N. Kaliumpermanganatlösung. Es wurden 31,5 ccm verbraucht. 1 ccm derselben enthält = 0,00158 Kaliumpermanganat. 31,5 ccm = 0,04977 Kaliumpermanganat. Es war also das Eisenhydroxyd tatsächlich bis zum Oxydul reduziert.

Aus den Versuchsergebnissen bisher ist also zu entnehmen, dass einzelne Elemente nur als Metall antikatalytisch wirken, nicht aber als Salzverbindungen, einzelne als Metall und Salzverbindung (Hydroxyd bezw. Karbonat) und andere weder als Metall noch als Verbindungen antikatalytische Eigenschaften Palladium gegenüber besitzen. So heben Magnesium und Nickel weder als Metall noch als Verbindungen die katalytischen Eigenschaften des Palladiums auf. Blei wirkt sowohl als Metall als in Verbindung antikatalytisch, Aluminium, Eisen und Zink sind als Metalle antikatalitisch, als Salzverbindung, Hydroxyd und Karbonat, haben sie nur geringen Einfluss auf das Palladium. Worin diese Tatsachen ihren Grund haben, lässt sich vorläufig nicht erklaren.

III. Reduktionsversuche mit chemisch indifferenten Stoffen als Katalysatorträgern.

Im weiteren Verfolg der Untersuchung versuchte ich nun auch chemisch indifferente Stoffe zu palladinieren. Diese wurden meist entweder mit einer Palladiumchlorürlösung durchtränkt, hierauf mit verdünnter Sodalösung Palladiumhydroxydul gefällt, welches den Stoff uberzog und dann in einer Wasserstoffatmosphäre zu metallischem Palladium reduziert wurde In anderen Fällen reduzierte ich die Palladiumchlorürlösung mit Hydrazinhydrat, wobei sich elementäres Palladium auf dem Katalysatorträger niederschlug.

26. Reduktionsversuch mit palladiniertem Koks

Ich zerkleinerte Koks zu Hirsekorngrösse, gab 2 gr davon in ein Abdampfschalchen, versetzte mit einer Lösung von 0,15 gr Palladiumchlorür und zur besseren Durchdringung mit etwas Alkohol, dampfte bis zu einem kleinen Volumen auf dem Wasserbade ein und gab zur Bildung von Palladiumammoniumchlorid, welches sich an dem Koks festsetzt, Ammoniak hinzu Alsdann dampfte ich zur Trockne ein. Um nun das Palladium als Metall zu erhalten, zerrieb ich das trockene Gemisch und erhitzte dasselbe nicht zu stark im Wasserstoffstrom, bis alles Ammoniumchlorid verflüchtigt war. Ich liess im Wasserstoffstrom erkalten, füllte in eine Stopfenente, befeuchtete mit wenig Äther und füllte die Ente mit Wasserstoff etc Am Schlusse saugte ich 3 gr Lebertran ein.

Schütteln 5 Minuten, Absorption 0,6 ccm Druck 50 Minuten weitere 0,6 ccm. Ruhe über Nacht = 2,2 ccm

Im Ganzen 2,41 ccm (korr) Wasserstoffverbrauch. Wegen unbefriedigenden Resultates wurde der Versuch abgebrochen.

27 Reduktionsversuch mit palladiniertem Baryumsulfat.

Eine Natriumsulfatlösung versetzte ich mit einer solchen von Hydrazinhydrat, gab eine Lösung von wenigen Milligrammen Palladiumchlorür hinzu, sowie in der Hitze eine solche von Baryumchlorid und zwar solange, als noch ein Niederschlag von Baryumsulfat entstand Dieses wurde zugleich infolge der Reduktionswirkung des Hydrazinhydrats mit feinst verteiltem metallischen Palladium überzogen. Ich filtrierte nun, wusch mit Wasser, schlämmte in etwas destilliertem Wasser auf und gab eine Lösung von 1 gr Ölsäure verseift mit 4 ccm Normalkalilauge in Wasser hinzu Das Volumen der Flüssigkeit, welche ich in die mit Wasserstoff gefüllte Ente einsaugte, betrug 30,6 ccm

Schütteln ohne Druck	Zeit in Minuten	5,	12,	42 [1]),	57,	72,	87
	Verbrauch in ccm	7,2,	13,0,	32,6;	49,6,	59,2,	62,6

Verbrauch = 56,49 ccm (korr)

---

1) Die Flüssigkeit wurde bereits dicklich durch stearins Kali.

Frische Füllung und Ruhe über Nacht = 3,8 ccm Absorption. Andern Tags Schütteln 85 Minuten Die Absorption war nur mehr 0,8 ccm Verbrauch dieser Bürette 6,75 ccm (korr.) Der Versuch wurde abgebrochen

Gesamtverbrauch 63,24 ccm (korr.)

Ich gab nun in die Schüttelente Wasser, erwärmte und filtrierte. Das Palladium war so fein verteilt, dass es zum Teil mit durchs Filter gerissen wurde und das Filtrat grau färbte Der andere Teil des palladinierten Baryumsulfats war zu schwarzen Klumpen zusammengeballt. Diese, sowie die Substanz auf dem Filter sammelte ich in einer Glasschale, dekantierte wiederholt mit Wasser, verrieb fein mit einem Pistill und gab eine Lösung von 1 gr Ölsäure gelöst in 4 ccm Normal Kalilauge und Wasser hinzu. Das Ganze saugte ich in die mit Wasserstoff gefüllte und mit der Bürette verbundene Ente = 19,2 ccm. Ich wollte sehen, ob das palladinierte Baryumsulfat noch wirksam sei

Schütteln 5 Minuten = 2,6 ccm Druck 15 Minuten = 7,2 ccm Druck und Wärme 75 Minuten = 12 ccm Ruhe über Nacht Andern Tags Schütteln, Druck und Wärme 195 Minuten = 7,8 ccm. Schütteln ohne Druck und Wärme 161 Minuten = 0,4 ccm Wärme und Druck 360 Minuten, Ruhe über Nacht und andern Tags Wärme und Druck 135 Minuten = 5,2 ccm.

Der Versuch wurde abgebrochen Gesamtwasserstoffverbrauch = 28,72 ccm (korr.)

Im Filtrat vom palladinierten Baryumsulfat schied sich beim Ansäuern mit verdünnter Salzsäure flockige Stearinsäure aus

28. Versuch mit palladiniertem Asbest.

0,08 gr 25 % palladinierter Asbest = 0,02 gr Palladium enthaltend (von C. A. F. Kahlbaum bezogen) wurde zerfasert und in die Gummistopfenente gegeben Dazu 4 gr Baumwollsamenöl und Wasserstoff eingeleitet Schütteln, Wärme und Druck 820 Minuten und Ruhe über Nacht Gesamtverbrauch = 52,74 ccm Wasserstoff (korr.). Der Versuch wurde wegen zu unbedeutender Absorption abgebrochen. Das Fett in der Ente war dicklich geworden.

29 Versuch mit platiniertem Asbest

0,5 gr 15 % platinierter Asbest = 0,075 gr Platin enthaltend (von C. A F Kahlbaum) wurde zerfasert, in die Gummistopfenente gegeben, mit 4 gr Baumwollsamenöl versetzt und die Luft durch Wasserstoff verdrängt. Dieser war in einer Bombe comprimiert enthalten

Schütteln 135 Minuten = 7,6 ccm Druck 30 Minuten = 2,8 ccm Druck und Wärme 180 Minuten = 28,4. Druck allein 150 Minuten = 4,4 ccm Druck und Wärme 250 Minuten = 18,0 ccm Ruhe über Nacht = 4,0 ccm Hierauf Wärme und Druck 1557 Minuten und Ruhe während dreier Nächte.

Gesamter verbrauchter Wasserstoff des Versuches = 166,013 ccm (korr)

Das zum Teil reduzierte Fett wurde in Chloroform gelöst und filtriert. Fein verteiltes colloidales Platin ging mit der Lösung durch das Filter und war nicht vom Fett zu trennen. Das Chloroform wurde auf dem Wasserbade verjagt. Die Konsistenz des Fettes war mittelfest. Es sinterte bei 38° T., schmolz bei 51° T Die Jodzahl betrug 27,2.

30 Reduktionsversuch mit palladiniertem Sägemehl.

Sägemehl wurde mit Kalilauge und Alkohol extrahiert, um harzige Stoffe zu entfernen, filtriert und mit Alkohol, dann mit Wasser ausgewaschen, sodann in einem Kolben mit einer Lösung von Palladiumchlorür (zwischen 0,01—0,02 gr) und etwas Alkali und Hydrazinhydrat versetzt. Es schied sich metallisches Palladium aus und überzog das Sägemehl. Die überstehende Flüssigkeit war farblos. Nun filtrierte ich Das Filtrat enthielt Spuren von Palladium. Das Sägemehl wurde mit Wasser gewaschen und dann feucht in die Stopfenente gegeben. Nun leitete ich Wasserstoff (aus dem Kippschen Apparat) hindurch und nach dem Verbinden mit der Bürette saugte ich 2 gr reine in 8 ccm $^1/_1$ N Kalilauge gelöste Ölsäure, mit Wasser zum Volumen 43,6 ccm verdünnt, ein.

Schütteln. Zeit in Minuten·	5,	13,	30,	45,
Absorb. Wasserstoff in ccm	5,4,	18,	52,	74,4

Gesamtwasserstoffverbrauch = 64,208 ccm (korr).

Neue Füllung nach 25 Minuten 29,2 ccm, nach weiteren 5 Minuten = 10,8 ccm, nach 70 Minuten = 32 ccm Wasserstoff der Bürette = 62,094 ccm (korr) Neue Füllung 170 Minuten Schütteln = 36 ccm Ruhe über Nacht Andern Tags Druck und Wärme, nach 180 Minuten = 6,2 ccm Ruhe $7^1/_2$ Stunden = 3,2 ccm. Einige Zeit Wärme und Druck. Dann Ruhe über Nacht Es wurden 4,2 ccm absorbiert. Am nächsten Morgen Wärme und Druck 135 Minuten = 3,6 ccm. Wasserstoffverbrauch der Bürette = 45,01 (korr) Die Flüssigkeit war fest geworden durch ausgeschiedenes stearinsaures Kali

Gesamtwasserstoffverbrauch 171,312 ccm (korr.). Theoretisch nötig sind 157,6 ccm für 2 gr Ölsäure

Ich saugte nun warmes Wasser ein, stellte die Ente in eben solches zur Lösung der Kaliseife. Dann filtrierte ich. Klar und rasch lief das Filtrat durch das Filter. Alles Palladium blieb auf diesem, obgleich sich in der Schüttelente etwas Palladium von dem Sägemehl losgelöst hatte und fein verteilt in der Seifenlösung diese grau färbte Das Sägemehl auf dem Filter wusch ich mit Wasser, Alkohol und Äther und breitete es an der Luft zwecks Trocknung aus

Hierauf stellte ich das Gewicht des Sägemehls fest = 0,9 gr, gab es abermals in die Schüttelente und leitete aus dem Kippschen Apparat Wasserstoff ein Es bildete sich sofort Knallgas, an einzelnen Stellen begann das Sägemehl pyrophorisch zu erglühen und am Ableitungsrohr der Ente machte sich Rauch und Geruch der Verbrennungsprodukte bemerkbar. Auch erwärmte sich die Ente. Ich leitete nun rascher Wasserstoff hindurch, um alle Luft zu verdrängen und die Gefahr einer Explosion zu vermeiden. Nun war wieder Alles normal. In Zukunft muss also bei derartigen Versuchen entweder die Luft in der Ente vorher durch Kohlensäure verdrängt werden, oder das Sägemehl muss vor dem Durchleiten des Wasserstoffs etwas mit Äther befeuchtet bezw. gleich mit dem zu reduzierenden Öl vermischt werden. Nach dem Verbinden mit der Bürette saugte ich 4 gr Baumwollsamenöl ein.

Druck, Wärme und Schütteln 793 Minuten. Gesamter absorbierter Wasserstoff 198,506 ccm (korr.) Davon sind aber 65,834 ccm zweifelhaft Es scheint nämlich etwas Wasserstoff durch die Hähne der Ente entwichen zu sein, denn versuchshalber wurden bei

einer Bürettenfüllung die Hähne der Ente nicht mit dem bisher verwendeten Schmierfett, sondern mit Ungu Paraffini gefettet, welche sich aber sehr schlecht bewährte.

Das Fett war erstarrt und hart. Es roch grasartig. Es wurde in Chloroform gelöst und filtriert Filtrat vollkommen klar. Das Sägemehl wirkt vielleicht auch farbstoffentziehend Auf dem Wasserbade verjagte ich das Chloroform, wodurch bei stärkerer Konzentration die Lösung allerdings eine dunklere Farbe annahm. Das Fett erstarrte zu Kokosnussfettkonsistenz und war grauweiss. Geschmack nicht unangenehm mit grasartigem Nachgeschmack

Ich stellte sodann die Halphenschen Probe (l c.) mit dem teilweise reduzierten Fett an. Es wurde trotz Erhitzens während 2 Stunden nur mehr schwach rötlich gelb, also nur schwache Reaktion Bei 41^0 T sinterte das Fett und schmolz bei 49^0 T Die Jodzahl betrug 40,6.

1 gr Sägemehl extrahierte ich nun abermals mit Alkali und Alkohol zur Entfernung von Pektinstoffen, Araban etc, welche bei der Palladinierung das Palladium zum Teil colloidal in Lösung bringen können Dann filtrierte ich, wusch mit Alkohol und Wasser und versetzte zuletzt mit einer Lösung von 0,005 gr Palladiumchlorür, etwas Alkali und Hydrazinhydrat Elementares Palladium überzog in fein verteilter Form das Sägemehl Ich filtrierte. Das Filtrat enthielt Spuren von colloidalem Palladium Dasselbe goss ich in etwas Essigsäure nebst einigen Tropfen verdünnter Salzsäure, worauf sich das Palladium abschied. Das palladinierte Sägemehl wusch ich mit Wasser bis zum Verschwinden der Chlorreaktion, fügte dann das mit Essig-Salzsäure ausgefällte Palladium hinzu, gab das Ganze in die Stopfenente und füllte diese mit Wasserstoff der Wasserstoffbombe Sodann löste ich 1 gr reiner Ölsäure in 4 ccm $^1/_1$ N Kalilauge, verdünnte mit Wasser auf 24,2 ccm und saugte diese in die Ente ein.

Schütteln 20 Minuten = 8,8 ccm Druck 40 Minuten = 5,0 ccm Druck und Wärme 70 Minuten = 4,8 ccm. Druck 20 Minuten = 2 ccm Über Nacht in Ruhe Nächsten Morgen Druck, Wärme und Schütteln 180 Minuten = 0,8 ccm. Der Versuch wurde wegen zu langsamer Absorption abgebrochen.

Absorption = 16,58 ccm Wasserstoff (korr)

Um nun aus dem Sägemehl die colloidale Lösung des Palladiums bewirkenden Pektinstoffe besser zu entfernen, wurde 1 gr desselben über Nacht mit Alkohol und Alkali extrahiert, am andern Morgen wiederholt kräftig geschüttelt, absitzen gelassen, die überstehende braune Flüssigkeit abgegossen und der Ruckstand wiederholt mit Wasser dekantiert. Hierauf abfiltriert, mit Alkohol und Äther gewaschen, sodann zum Trocknen an der Luft ausgebreitet Hierauf durchfeuchtete ich das Sägemehl mit einer Lösung von 0,01 gr Palladiumchlorür und gab Hydrazinhydrat nebst etwas Natronlauge hinzu. Das Holzmehl wurde nun filtriert, aber auch diesmal war colloidales Palladium in Spuren in Lösung gegangen und fiel in feinen Flöckchen aus dieser beim Ansäuern Es wurde mit Wasser, Alkohol und Ather gewaschen und getrocknet. Hierauf gab ich das Sägemehl in die Stopfenente und, da ich die Zeitdauer der Wirksamkeit des palladinierten Sägemehls kennen lernen wollte, 10 gr Baumwollsamenöl hinzu, worauf ich Wasserstoff aus der Bombe einleitete.

Schütteln	Zeit in Minuten	10,	20,	65,	85,	215.
Absorb.	Wasserstoff in ccm	0,4,	25,8,	34,8,	39,4,	76,6

Wasserstoff der Bürette = 64,77 ccm (korr)

Neue Füllung 35 Minuten Schütteln allein, hierauf 50 Minuten Schütteln unter Druck = 20,4 ccm Ruhe über Nacht = 7,2 ccm. Andern Tags Druck 340 Minuten = 53,2 ccm + Vakuum Wasserstoff der Bürette = 72,054 ccm (korr.) Das Öl ist bereits dicklicher und nicht mehr gelb, sondern schwach grau Neue Füllung. Vakuum = 3,8 ccm Schütteln und Druck 260 Minuten = 36,4 ccm. Wärme und Druck 60 Minuten = 9,2 Etwas angewärmt, ohne Druck geschüttelt und über Nacht in Ruhe = 4,4 ccm Am andern Morgen Wärme, Druck und Schütteln 135 Minuten = 14,6 ccm. Wasserstoff der Bürette 58,28 ccm (korr) Neue Füllung 75 Minuten Schütteln ohne Wärme und Druck und 180 Minuten mit Wärme und Druck = 53,52 ccm (korr). Frische Füllung Wärme und Druck 290 Minuten = 37,60 ccm Ruhe über Nacht Am andern Tag Druck und Wärme 120 Minuten 19 ccm Druck allein und Schütteln 135 Minuten = 12,4 ccm Schütteln ohne Wärme und Druck 35 Minuten = 8,0 ccm Gesamter Wasserstoff der Bürette = 66,459 ccm (korr) Erneute Füllung Wärme und Druck 365 Minuten = 45 ccm. Ruhe über Nacht Andern Tag Druck und Wärme 150 Minuten = 17 ccm Wasserstoff der Bürette = 52,54 ccm (korr.). Neue Füllung Wärme und Druck 85 Minuten = 8,0 ccm. Wärme und Druck 255 Minuten 9,4 ccm desgl. 55 Minuten = 3,4 ccm. Schütteln ohne Druck und Wärme 15 Minuten = 0,4 ccm. Wasserstoff der Bürette = 16,82 ccm (korr)

Der Versuch wurde, nachdem ich mich von der guten und andauernden Wirksamkeit des Katalysators überzeugt hatte, abgebrochen. Gesamtanzahl der verbrauchten ccm Wasserstoff 384,443 ccm (korr) Das Fett war zwar teilweise erstarrt, aber doch noch von weicher Konsistenz und schwach fliessend Es wurde in Chloroform gelöst, filtriert und dasselbe am Wasserbade verjagt Das isolierte Fett sinterte bei 24° T., schmolz bei 35° T. Die Jodzahl betrug 55,7.

Nachdem beim letzten Versuch nach der Palladinierung etwas Palladium colloidal in Lösung ging, war nun meine Aufgabe, aus dem Holzmehl störende Pektinstoffe noch vollständiger zu entfernen. Ich setzte deshalb eine neue Portion desselben mit Alkohol und Alkali auf das kochende Wasserbad, sodass der Alkohol ins Sieden kam, und schuttelte von Zeit zu Zeit tüchtig um In Lösung ging eine Masse von braunen Stoffen Nach dem Abgiessen der Flüssigkeit gab ich noch neue Mengen Alkohol und Alkali hinzu, denn offenbar löst dieses die Stoffe heraus, welche die Bildung des colloidalen Palladiums veranlassen. Sodann dekantierte ich wiederholt mit Wasser, filtrierte und wusch zuletzt mit Wasser Alsdann mengte ich das Sägemehl in einem Glasschälchen mit einer Lösung von 0,02 gr Palladiumchlorür, Hydrazinhydrat und kalter verdünnter Sodalösung. Diesmal wurde das Palladium vollständig gefällt und färbte das Mehl schwarz. Das Filtrat war frei davon Dann wusch ich mit Wasser, Alkohol und Äther. Ich liess 6 Tage offen an der Luft stehen und wog dann = 1,8 gr Die Hälfte davon, 0,9 gr mit 0,01 gr Palladiumchlorür in Lösung palladiniert, gab ich in die Stopfenente, 5 gr Baumwollsamenöl hinzu und leitete dann Wasserstoff der Bombe ein

Schütteln ohne Druck 5 Minuten = 0,6 ccm, nach weiteren 8 Minuten = 0,8 ccm, nach 20 Minuten = 3 ccm, nach 38 Minuten = 4,8 ccm

Die Absorption ist also sehr gering im Gegensatz zum vorigen Versuch, bei dem mit gleichen Mengen Palladium gearbeitet wurde Schuld daran dürfte sein das längere Liegen des Katalysators an der Luft Am Besten ist es also, in Zukunft den Katalysator gleich nach der Bereitung zu verwenden

Druck 37 Minuten = 5,8 ccm Druck und Wärme = 140 Minuten = 49 ccm Gesamtwasserstoff der Bürette = 55,53 ccm (korr) Über Nacht in Ruhe Das Fett war ziemlich fest geworden.

Die Absorption betrug 20,8 ccm Druck und Wärme 115 Minuten 31,2 ccm Wasserstoff der Bürette = 46,98 ccm (korr) Neue Füllung Wärme und Druck 43 Minuten = 60,8 ccm. Jedoch ist dieser Verbrauch unwahrscheinlich, es schien sich ein Hahn der Ente etwas gelockert zu haben. Schütteln ohne Wärme und Druck 1 172 Min = 10 ccm Gesamtwasserstoff 60,978 ccm (korr) (zweifelhaft!) Neue Füllung Druck, Wärme und Schütteln 355 Minuten und Ruhe über Nacht = 40,04 ccm (korr). Es wurde noch unter Wärme und Druck geschüttelt, doch konnte die Volumabnahme nicht festgestellt werden, da ein Hahn der Ente absolut nicht mehr zu öffnen war. Daher wurde der Versuch abgebrochen

Ich löste das Fett in Chloroform und verjagte dieses Die Konsistenz des teilweise reduzierten Fettes war etwas fester als beim letzten Versuch, es war makrokristallinisch erstarrt. Gesamter verbrauchter Wasserstoff = 203,528 ccm (korr.) Sintern bei 27° T., schmelzen bei 38° T Die Jodzahl betrug 46,4.

Ich extrahierte nun Holzmehl in gleicher Weise wie für den vorstehenden Versuch. 1 gr davon versetzte ich nun mit einer Lösung von 0,01 gr Palladiumchlorür und gab kalte verdünnte Natriumkarbonatlösung hinzu Dadurch wurde Palladiumhydroxydul gefällt Das Filtrat war farblos, enthielt aber immer noch Palladium. Versuchshalber nahm ich abermals 1 gr des getrockneten Sägemehls, gab eine Lösung von 0,01 gr Palladiumchlorür hinzu und fällte mit verdunnter Natronlauge. Das Filtrat hatte einen schwachen Stich ins Gelbe und enthielt ebenfalls Palladium Nun wusch ich das mit Natriumkarbonat behandelte Sägemehl mit Wasser, Alkohol und Äther, trocknete und gab es in die Stopfenente Nach Zugabe von 4 gr Baumwollsamenöl leitete ich Wasserstoff der Bombe hindurch Eine dadurch bewirkte Reduktion zu metallischem Palladium war nicht zu erkennen Längere Zeit Wärme, Druck und Schütteln. Es erfolgte keine nennenswerte Absorption von Wasserstoff Es schien der grösste Teil des Palladiums bei der Palladinierung colloidal in Lösung gegangen zu sein

Ich probierte nun im Kleinen die Verhältnisse aus und fand, dass das Palladiumhydroxydul bei der Fällung auf das gereinigte Sägemehl durch verdünnte Natronlauge wieder gelöst wird, durch kalte Sodalösung zum Teil, dagegen nicht durch warme verdünnte Sodalösung. Deshalb versetzte ich 1 gr des

gereinigten und getrockneten Hlzmehols mit einer Lösung von 0,01 gr Palladiumchlorür und warmer verdünnter Sodalösung Alles Palladium wurde als Hydroxydul gefällt, im Filtrat war keine Spur von Palladium mehr nachzuweisen Ich filtrierte, wusch mit Wasser, Alkohol und Äther und trocknete. Alsdann gab ich das Gemenge in die Stopfenente, setzte 4 gr Baumwollsamenöl hinzu und leitete Kippschen Wasserstoff hindurch.

Schütteln. Zeit in Minuten 15, 30, 45, 80, 200
Absorb Wasserstoff in ccm 1,8, 5,2, 6,6, 13,6, 25,4
Druck 125 Minuten = 9,4 ccm Ruhe über Nacht. Absorption = 20 ccm Druck 80 Minuten 5,2 ccm Wärme und Druck 55 Minuten = 18 ccm Wasserstoff der Bürette = 71,162 ccm (korr) Neue Füllung Schütteln, Wärme und Druck 330 Minuten = 73,554 ccm (korr.) Neue Füllung Wärme und Druck 195 Minuten, Ruhe über Nacht Andern Tags Wärme und Druck 335 Minuten = 71,366 ccm (korr). Neue Füllung Wärme und Druck 310 Minuten 24,0 ccm. Ruhe über Nacht Absorption = 2,6 cm. Andern Tags Wärme und Druck 585 Minuten 34 ccm. Ruhe über Nacht = 1,6 ccm. Nächsten Tag Wärme und Druck 170 Minuten = 3,4 ccm

Der Versuch wurde abgebrochen. Verbrauch der Bürette = 58,365 ccm (korr). Gesamtwasserstoff des Versuches 274,447 ccm (korr.). Das reduzierte Fett wurde in Chloroform gelöst, dieses am Wasserbade verjagt. Die Konsistenz des erkalteten Fettes war fest Es sinterte bei 45° T, schmolz bei 59° T Die Jodzahl betrug 23,6.

31. Reduktionsversuch mit palladinierter Tierkohle

2 gr Tierkohle versetzte ich mit 10 ccm einer Lösung von 0,017 gr Palladiumchlorür in einige Tropfen Salzsaure enthaltendem Wasser, schüttelte und stellte aufs Wasserbad. Eine kleine Menge des Filtrats enthielt eine Spur Palladium, die sich im Filtrate nach Zugabe von einigen Tropfen Sodalösung zur nichtfiltrierten Hauptmenge nicht mehr zeigte. Dann wusch ich mit Wasser, Alkohol und Äther, trocknete, zerrieb, gab in die Stopfenente und leitete nach dem Zufügen von 4 gr Baumwollsamenöl Wasserstoff aus dem Kippschen Apparat ein.

Schütteln. Nach 10 Minuten = 0,8 ccm Absorption. Nach weiteren 10 Minuten weitere 0,8 Nach 20 Minuten 1,4 ccm Druck 145 Minuten = 20,0 ccm Druck und Wärme 120 Minuten = 29,4 ccm + Vakuum. Wasserstoff der Bürette = 65,76 ccm (korr.). Neue

Füllung. Vakuum = 5,8 ccm Wärme und Druck 215 Minuten = 69,249 ccm (korr.) + Vakuum Neue Füllung. Vakuum = 4,2 ccm. Wärme und Druck 45 Minuten = 12,2 ccm Ruhe über Nacht. Absorption = 6,0 Druck und Wärme 350 Minuten = 43 ccm Ruhe 405 Minuten = 2,2 ccm Ruhe über Nacht Am andern Tag Ruhe bis 5 Uhr abends = 4 ccm Ruhe über Nacht. Andern Tags = 3,2 ccm Absorption. Wasserstoff der Bürette = 65,17 ccm (korr.) Neue Füllung Druck und Wärme 140 Minuten = 4,94 ccm.

Der Versuch wurde abgebrochen. Gesamter verbrauchter Wasserstoff = 205,119 ccm (korr.) Mit dem Fett wurde wie bei den früheren Versuchen verfahren, es sinterte bei 37° T., schmolz bei 46° T Die Jodzahl betrug 41,1

32. Reduktionsversuch mit palladinierter Buchenholzkohle.

5,8 ccm einer Lösung von 0,01 gr Palladiumchlorür wurden auf dem Wasserbade mit 1 gr Buchenholzkohle und verdünnter Sodalösung behandelt Nach einiger Zeit filtrierte ich, wusch mit Wasser, Alkohol und Äther und trocknete. Die Lösung war frei von Palladium Hierauf füllte ich in die Stopfenente, gab 2 gr Baumwollsamenöl hinzu und leitete Kippschen Wasserstoff ein

Ruhe während des Befestigens des Apparates 2 Minuten = 0,8 ccm Absorption Schütteln 240 Minuten = 29,4 ccm. Druck 30 Minuten = 2,0 ccm Wärme und Druck = 110 Minuten = 57,4 ccm + Vakuum Gesamtwasserstoff = 78,072 ccm (korr.). Neue Füllung Vakuum = 16,2 ccm. Druck und Wärme 174 Minuten = 55,6 ccm Ruhe über Nacht = 7,2 ccm Absorption Wärme und Druck 50 Minuten = 15,6 ccm. Wasserstoff der Bürette = 82,478 ccm (korr.) Neue Füllung. 410 Minuten Wärme und Druck = 17,66 ccm (korr.)

Der Versuch wurde abgebrochen Gesamtwasserstoff = 178,210 ccm (korr.) Es wurde in Chloroform gelöst und filtriert. Trotz mehrmaligen Filtrierens ging fein verteilte Kohle durchs Filter. Das Chloroform wurde am Wasserbade verjagt. Die Konsistenz des erstarrten Fettes war hart, Farbe durch die Kohle grau, sintern bei 51° T., schmelzen bei 64° T., Jodzahl = 0,61

33. Reduktionsversuch mit palladiniertem Talkum.

2 gr gepulverten Talk (Talcum venetum, Magnesiumsilikat) durchtränkte ich in einem Glasschälchen

mit einer Lösung von 0,017 gr Palladiumchlorür in 10 gr mit Salzsäure angesäuertem Wasser, die auf 1,4 ccm eingedampft waren, setzte dann verdünnte, heisse Sodalösung hinzu, liess einige Zeit stehen und filtrierte alsdann Im Filtrat war kein Palladium enthalten. Ich wusch nun mit Wasser, Alkohol und Äther, setzte in den Vakuumexsikkator und evakuierte. Nach dem Trocknen zerrieb ich das Pulver, gab es in die Stopfenente und dazu 3 gr Baumwollsamenöl. Dann leitete ich Kippschen Wasserstoff ein.

Ruhe während des Befestigens des Apparates = 1 ccm Absorption. Schütteln 8 Minuten = 5,6 ccm. Nach weiteren 72 Minuten weitere 35,8 ccm. Nach weiteren 115 Minuten weitere 37,8 ccm + Vakuum Wasserstoff der Bürette = 68,924 ccm (korr) Frische Füllung Vakuum = 7,6 ccm. Schütteln 55 Minuten = 16,4 ccm Druck 30 Minuten = 5,6 ccm Das Fett wird bereits fest Wärme und Druck 190 Minuten = 54,2 ccm + Vakuum Wasserstoff der Bürette 72,032 ccm (korr) Ruhe über Nacht Neue Fullung Vakuum = 10,8 ccm Wärme und Druck = 60 Minuten = 76,4 ccm + Vakuum Wasserstoff der Bürette = 75,728 ccm (korr). Neue Füllung Vakuum = 1,2 ccm Wärme und Druck 225 Minuten = 89 ccm Wasserstoff der Bürette = 78,393 ccm Neue Füllung, Wärme und Druck 290 Minuten = 7,39 ccm (korr)

Der Versuch wurde abgebrochen Wasserstoffverbrauch des Versuches = 302,467 ccm (korr.).

Das Fett wurde in Chloroform gelöst, filtriert etc Lösung in Chloroform ganz klar. Das Fett war reinweiss und fest. Es sinterte bei 49° T, schmolz bei 65° T. Die Jodzahl betrug 0,0

34 Reduktionsversuch mit palladinierter Kieselgur.

Eine Lösung von 0,017 gr Palladiumchlorür in 10,0 salzsaurem Wasser dampfte ich auf dem Wasserbad auf ungefähr die Hälfte des Volumens ein, durchtränkte damit in einem Glasschälchen 1 gr geglühte Kieselgur und gab sodann warme verdünnte Sodalösung hinzu. Nach einiger Zeit filtrierte ich Im Filtrat waren ganz geringe Spuren von Palladium nachzuweisen Vielleicht sind doch noch colloidale organische Substanzen in der Kieselgur, die geringe Lösung des Palladiumhydroxyduls verursachen Ich wusch dann mit Wasser — es war im Ablauf kein Palladium mehr enthalten — Alkohol, Äther, trocknete, gab die Kieselgur in die Ente mit Gummistopfen nebst 5 gr Baumwollsamenöl und leitete Kippschen Wasserstoff ein.

Schütteln 6 Minuten = 3 ccm, nach weiteren 10 Minuten weitere 9,2 ccm, 10 Minuten = 5,4 ccm, 15 Minuten = 5,6 ccm, 15 Minuten = 2,4 ccm Ruhe über Nacht Absorption = 35,2 ccm Das Fett ist bereits etwas fest geworden Druck 185 Minuten = 7,4 ccm Wasserstoff der Bürette = 60,479 ccm (korr). Neue Füllung Wärme und Druck 220 Minuten = 72,714 ccm (korr.) + Vakuum. Während der Katalysatior beim Schütteln und bei Druck noch eine braune Farbe hatte, nahm er beim Erhitzen infolge vollständiger Reduktion des Palladiumhydroxyduls eine schwarze Färbung an Frische Füllung Vakuum = 4,4 ccm Druck und Wärme 200 Minuten = 69,498 ccm (korr) incl Vakuum Neue Füllung Vakuum 7,8 ccm Wärme und Druck 110 Minuten = 65,649 + Vakuum Bürette = 72,479 ccm (korr.). Neue Füllung Vakuum = 5,6 ccm. Ruhe über Nacht. Absorption 0,4 ccm Nächsten Morgen Wärme und Druck 295 Minuten = 70,218 ccm (korr) Neue Füllung Wärme und Druck 240 Minuten = 36,4 ccm Es wurden noch einige Minuten Wärme und Druck einwirken lassen, dann Ruhe über Nacht. Absorption = 6,6 ccm Wärme und Druck 150 Minuten = 6,6 ccm Wasserstoff der Bürette = 43,06 ccm (korr) Der Versuch wurde abgebrochen

Gesamtwasserstoff = 388,448 ccm (korr). Das Fett wurde in Chloroform gelöst und filtriert; es war klar. Das erkaltete Fett war gelblichweiss und fest. Es sinterte bei 42° T., schmolz bei 60° T. Die Jodzahl betrug 14,4.

Wie also aus den Versuchen dieses Abschnittes hervorgeht, wirkt das auf fein verteilte, chemisch indifferente Stoffe auf nassem Wege als Hydroxydul gefällte und dann im Wasserstoffstrome bei mässiger Wärme (60—70°) zu Metall reduzierte Palladium recht gut (Versuche mit palladiniertem Baryumsulfat, Sägemehl, Talkum, palladinierter Kieselgur und Kohle). Das auf chemisch indifferenten Stoffen durch Glühen im Wasserstoffstrom reduzierte Palladium bezw Platin wirkt entweder gar nicht (palladinierter Koks) oder nur mässig (palladinierter und platinierter Asbest). Durch das Gluhen wird eben die Oberfläche des Palladiums wesentlich verändert

. Reduktionen von Fetten und ungesättigten Fettsäuren im Autoklaven.

Der benützte Autoklav bestand aus einem dickwandigen Bronzekessel mit abnehmbarem Deckel, der mittels Bleidichtung luftdicht aufgeschraubt werden

kann. In den Kessel wird ein Porzellan- oder Glastopf eingestellt zur Aufnahme des zu reduzierenden Öles und des Katalysators. Der Inhalt des Kessels mit eingestelltem Porzellantopf beträgt 3530 ccm In den Topf greift ein Glasrührer, welcher innen am Deckel angeschraubt und von aussen durch eine luftdicht abschliessende Drehvorrichtung in Bewegung gesetzt werden kann. Am Deckel befindet sich ferner ein Manometer zur Anzeige des in dem Kessel vorhandenen Gasdruckes sowie ein Sicherheitsventil. Der Kessel selbst ist in einen zweiten grösseren eingestellt. Dieser wird mit Wasser gefüllt, das durch eine darunter stehende Flamme auf 70—80° bei den Versuchen erhitzt wurde In den Deckel kann ein Thermometer eingesetzt werden Am Autoklav ist ein Gabelrohr angebracht, dessen eine Röhre, welche durch einen Hahn geschlossen oder geöffnet werden kann, mit einem daran luftdicht befestigten Bleirohr verbunden ist, das an eine mit Reduzierventil versehene Wasserstoffbombe geschraubt ist. Durch letztere kann mit beliebigem Druck Wasserstoff in den Autoklaven gepresst werden. Das andere Rohr der Gabelung ist ebenfalls durch einen Hahn verschliessbar und mit einer Wasserstrahlpumpe und Vakuummeter verbunden, sodass der Autoklav evakuiert werden kann. Das Vakuumeter zeigt das herrschende Vakuum im Autoklav an. Der Apparat war von den »Vereinigten Fabriken für Laboratoriumsbedarf Berlin« hergestellt Leider schloss er nicht in dem Maase gasdicht, dass am Manometer die Menge des absorbierten Wasserstoffs hätte quantitativ abgelesen werden können Bei den ersten Versuchen erwies sich der Apparat noch einigermassen gasdicht, bei späteren entwichen trotz aller erdenklichen Bemühungen zur Verbesserung dieses Fehlers merkliche Mengen Wasserstoff Auch beim Sicherheitsventil entwich Wasserstoff. Bei den folgenden Versuchen wurde zuerst evakuiert. Das Vakuumeter zeigte meist 62—65 cm an, dann wurden 2—3 Atmosphären Wasserstoff eingelassen zur Verdünnung der noch vorhandenen Luft, dann abermals evakuiert und am Schluss endgültig mit Wasserstoff von 3 Atmosphären gefüllt Die Reduktionen wurden bei Drucken zwischen 1—3, auch

bis 4 Atmosphären ausgeführt und bei einer Temperatur von 60—90°. Das Rührwerk wurde bei den ersten Versuchen mittels der Hand in Bewegung gesetzt, später mittels eines Heissluftmotors, am Schluss mittes eines Elektromotors.

35. Reduktionsversuche mit palladiniertem agnesiumoxyd.

6 gr Magnesia usta rührte ich mit etwas Wasser an und gab in einem Kölbchen 0,15 gr Palladiumchlorür hinzu. Nach dem Schütteln filtrierte ich. Das Filtrat war frei von Palladium. Ich wusch mit Wasser, Alkohol und Äther und trocknete im Vakuumexsikkator. Nach dem Zerreiben vermischte ich mit 100 gr Cottonöl und setzte in den Autoklaven ein. 100 gr Baumwollsamenöl brauchen theoretisch 9 Liter Wasserstoff zur Reduktion. Der Versuch wurde damals gemacht, als das Rührwerk des Autoklaven mit der Hand getrieben wurde und noch nicht mittels Motors. Füllen mit 4,6 Atmosphären Wasserstoff und zeitweiliges Rühren während 540 Minuten. Über Nacht in Ruhe Andern Tags Erwärmen 330 Minuten und zeitweiliges Rühren. Ruhe über Nacht. Nächsten Tag 590 Minuten von Zeit zu Zeit Rühren. Ruhe über Nacht. Am andern Tag 165 Minuten zeitweises Rühren. Nach einstündigem Erkalten wurde der Autoklav geöffnet. Der Inhalt war salbenartig, der Katalysator war als graubrauner Schlamm zu Boden gesunken. Abermals Rühren 515 Minuten. Dann Ruhe über Nacht. Am andern Tag zeitweises Rühren innerhalb 525 Minuten. Dann Ruhe über Nacht bis zum Mittag des nächsten Tages Dann Erwärmen und Rühren innerhalb 5 Stunden. Ruhe über Nacht. Am andern Tag wurde der Autoklav geöffnet. Das Fett war hart. Es wurde geschmolzen und durch ein Filter im Heisswassertrichter laufen lassen, was sehr langsam von statten ging. Zuletzt extrahierte ich die Magnesia wiederholt mit warmem Äther. Das Fett war gelbweiss und hart. Es sinterte bei 44° T., schmolz bei 51,5° T Die Jodzahl betrug 48,8. Das Baumwollsamenöl hatte die Jodzahl 103,2.

Der Katalysatorrückstand blieb 2 Tage mit einem Uhrglas bedeckt im Heisswassertrichter. Um zu sehen,

ob er noch wirksam ist, zerrieb ich 2 gr davon in einer Reibschale, gab in die Stopfenente, 4 gr Baumwollsamenöl hinzu und leitete Kippschen Wasserstoff ein.

Schon beim Einleiten wurde anscheinend Wasserstoff absorbiert, denn die Konsistenz des Öles wurde dicker. Verbinden mit der Bürette und während des Befestigens des Apparates 7 Minuten Ruhe = 4,4 ccm Absorption. Schütteln 8 Minuten = 1,8 ccm Absorption. Druck und Wärme 50 Minuten = 75,8 ccm + Vakuum. Verbrauchter Wasserstoff der Bürette = 67,254 ccm (korr.) Neue Füllung. Vakuum = 2,6. Wärme und Druck 44 Minuten = 12,2 ccm. Ohne Wärme und Druck Schütteln 20 Minuten = 1,2 ccm Das Fett war bereits erstarrt.

Es waren während 23 Stunden und zweier Nächte 360,963 ccm Wasserstoff (korr.) verbraucht worden Der Versuch wurde abgebrochen Es wurde in Chloroform gelöst, filtriert und das Chloroform verjagt. Viel colloidales Palladium ging in das Fett über, das von grauem Aussehen und harter Konsistenz war. Es sinterte bei 54° T., schmolz bei 62° T. Die Jodzahl betrug 12,3.

Der Rest des Katalysatorrückstandes vom Autoklavenversuch wurde im Exsikkator 43 Tage aufbewahrt und nach Ablauf dieser Zeit abermals auf seine noch vorhandene Wirksamkeit geprüft. Zu diesem Zwecke gab ich in die Stopfenente 2 gr fein verriebenen Katalysator und 4 gr Baumwollsamenöl. Alsdann leitete ich Kippschen Wasserstoff hindurch.

Schütteln ohne Druck 30 Minuten = 6,6 ccm Absorption Druck 65 Minuten = 8,6 ccm Wärme und Druck 150 Minuten = 58,4 ccm + Vakuum Wasserstoff der Bürette = 65,09 ccm (korr) Neue Füllung. Vakuum = 1,8 ccm Wärme und Druck 160 Minuten = 68,63 ccm (korr) Neue Füllung Wärme und Druck 170 Minuten = 57,4 ccm Ruhe über Nacht. Es wurden noch 44 ccm absorbiert. Wasserstoff der Bürette = 89,75 ccm (korr). Der Versuch wurde abgebrochen.

Gesamtwasserstoff des Versuches = 212,24 ccm (korr.). Es wurde in Chloroform gelöst etc. Das Fett war in seiner Konsistenz mittelfest und bräunlich durch colloidales Palladium. Es sinterte bei 45° T., schmolz bei 55°. Die Jodzahl betrug 31,4.

36. Reduktionsversuche mit palladiniertem Sägemehl.

Als Katalysatorträger diente feinst gepulvertes Sägemehl, das auf dem Wasserbade mit Alkohol und

Natronlauge extrahiert wurde. Nach dem Stehenlassen über Nacht goss ich den Alkohol ab, filtrierte, wusch mit Wasser, Alkohol und Äther und breitete zum Trocknen aus 5 gr davon durchtränkte ich mit einer Lösung von 0,17 gr Palladiumchlorür und fällte mit warmer verdünnter Sodalösung Das Filtrat enthielt noch Spuren von Palladium. Dann wusch ich mit Wasser, Alkohol und Äther, gab den Katalysator in das Glasgefäss des Autoklaven nebst 100 gr Baumwollsamenöl Das Rührwerk des Autoklaven wurde durch einen Heissluftmotor in Bewegung gesetzt, derselbe rührte nun 430 Minuten, dann Ruhe über Nacht Am andern Morgen wurde geöffnet Die oberen Schichten waren steinhart und daher reduziert. Die unteren Schichten waren weicher. Ich gab nun in einen Heisswassertrichter eine mit Filtrierpapier bedeckte durchlöcherte Porzellansaugplatte, den Trichter verband ich mit einer Saugflasche, diese mit der Wasserstrahlpumpe. Das halbreduzierte Fett schmolz ich durch Einstellen des Glasgefässes in warmes Wasser und trennte es durch beschriebene Vorrichtung vom Katalysator. Das erkaltete Fett wog 90 gr und war von hartsalbenartiger Konsistenz Es sinterte bei 35° T., schmolz bei 39° T. Die Jodzahl betrug 59,45.

Den Katalysator dieses Versuches trennte ich von der Saugplatte, gab ihn in das Glasgefäss zurück und 90 gr Baumwollsamenöl hinzu. Ich presste 3 Atmosphären Wasserstoff ein und erwärmte. Der Motor ging 120 Minuten Ruhe über Nacht Am nächsten Vormittag wurde der Autoklav geöffnet. Das Fett war dicklich und salbenartig, die oberen Schichten waren ebenfalls stärker reduziert und daher fester. Ich setzte wieder in den Autoklaven ein und schloss denselben. Der Motor rührte 105 Minuten. Ruhe über Nacht. Ich erwärmte zuerst auf 36° Temperatur, presste dann 3 Atmosphären Wasserstoff ein und liess den Motor 340 Minuten rühren. Dann löschte ich die Flamme ab und liess erkalten. Nach vollständigem Erkalten öffnete ich den Autoklaven. Das Fett war fest. Es wurde erwärmt und durch die vorher beschriebene Vorrichtung filtriert. Dabei ging etwas Sägemehl mit hindurch. Ich schmolz das Fett daher

noch einmal und filtrierte es durch eine angewärmte Porzellannutsche, deren Saugplatte mit Filtrierpapier überdeckt war. Das Fett enthielt etwas colloidales Palladium. Wahrscheinlich enthielt das Sägemehl noch Stoffe, die collodial in das Fett übergehen und dadurch eine collodiale Lösung von Palladium in demselben bewirken. Hiedurch hatte das Fett auch eine graue Farbe. Es sinterte bei 44° T, schmolz bei 48° T. Die Jodzahl betrug 47,25

Den Katalysatorrückstand gab ich nun abermals in das Glasgefäss, 100 gr Baumwollsamenöl hinzu und setzte in den Autoklaven ein. Der Motor rührte 860 Minuten Dann liess ich erkalten und öffnete den Autoklaven. Hierauf stellte ich das Glasgefäss in eine Porzellanschale mit warmen Wasser und filtrierte das reduzierte Fett durch die erwähnte Nutsche in eine mit der Wasserstrahlpumpe verbundene Saugflasche. Die Konsistenz des erhaltenen Fettes war fest Farbe durch colloidales Palladium grau Mit 1 Decigramm Palladium hatte ich bei letztgenannten Versuchen das 3000fache = 300 gr Baumwollsamenöl, wenn auch nicht vollständig reduziert. Das Fett sinterte bei 43° T, schmolz bei 47° T. Die Jodzahl betrug 46,3.

Ich wollte nun den Verlust des Sägemehls an Palladium kennen lernen. Zu diesem Zwecke veraschte ich dasselbe, dampfte den Rückstand zweimal mit Königswasser ein, nahm mit etwas Salzsäure auf, verdünnte mit Wasser und leitete in die heisse Flüssigkeit zur Ausfällung des Palladiums Kohlenoxyd ein. Ich filtrierte ab, veraschte das Filter und glühte das Palladium im Wasserstoffstrom Es resultierten 0,0486 gr Palladium

Um nun zu verhindern, dass colloidales Palladium in das Fett übergeht, extrahierte ich den Rest des auf obengenannte Weise gereinigten feinsten Sägemehls auf dem Wasserbade abermals einige Stunden mit Alkohol und Alkali, liess über Nacht stehen, filtrierte, wusch mit Wasser, dann mit Alkohol und breitete auf einem Tonteller zum Trocknen aus Dann durchtränkte ich 5 gr davon mit einer Lösung von 0,17 gr Palladiumchlorür und gab warme, verdünnte Sodalösung hinzu Nach einer Viertelstunde filtrierte ich. Das Filtrat enthielt ganz geringe Spuren von

Palladium. Dann wusch ich mit Wasser und trocknete im Vakuumexsikkator Hierauf gab ich in das Glasgefäss und 100 gr Baumwollsamenöl hinzu. Alsdann rührte ich mittels des Motors 330 Minuten bei einem Wasserstoffdrucke von 3—1,25 Atmosphären und einer Temperatur zwischen 73 und 52°, füllte auf 3 Atmosphären und rührte 660 Minuten. Ruhe über Nacht. Dann öffnete ich. Das Fett war nur teilweise reduziert und dickflüssig. Der Deckel innen war fein mit Wasser beschlagen, das anscheinend versehentlich beim Evakuieren eingedrungen war. Vielleicht bildete das den Grund der schlechten Einwirkung. Das Wasser wurde entfernt. Der Motor rührte nach dem Verschliessen 170 Minuten. Dann Ruhe über Nacht Am andern Tag 11 Stunden Rühren. Über Nacht Ruhe. Am nächsten Tag wurde $3^1/_2$ Stunden gerührt, dann der Autoklav geöffnet Das Fett war erstarrt. Nach dem Schmelzen wurde dasselbe durch die angewärmte Porzellannutsche in oben beschriebener Weise filtriert. Das erkaltete Fett war diesmal reinweiss und enthielt kein colloidales Palladium. Es sinterte bei 46° T., schmolz bei 50° T. Die Jodzahl betrug 41,9.

Den Katalysatorenrückstand gab ich nun in das Glasgefäss und dazu abermals 100 gr Baumwollsamenöl. Ich wollte sehen, wie weit der Katalysator noch wirksam ist. Rühren 540 Minuten, dann wurde geöffnet. Das Fett war halb reduziert und dickflüssig. Das Glasgefäss muss am Tag vorher im Autoklaven schief gestanden sein, denn der Glasrührer war abgebrochen, hatte also gar nicht gerührt. Ich setzte nun wieder ein und liess abermals 560 Minuten rühren. Beim Öffnen erwies sich das Fett nur ein wenig fester als am Tag zuvor. Was der Grund der so langsamen Einwirkung bezw. des Misslingens des Versuches war, konnte ich nicht sicher feststellen, wahrscheinlich war der Katalysator nicht hinreichend getrocknet.

Einen weiteren Teil des oben erwähnten mit Alkali und Alkohol gereinigten Sägemehls erwärmte ich mit Salzsäure und Wasser, filtrierte ab und wusch mit Wasser aus. Sodann extrahierte ich mit Alkohol und Natronlauge auf dem Wasserbade und wusch nach dem Filtrieren lange Zeit mit destilliertem Wasser

aus. Es ging viel gelber Farbstoff in dieses über. Zuletzt wusch ich mit Alkohol und Äther und evakuierte. 5 gr des Sägemehls wurden mit einer Lösung von 0,17 gr Palladiumchlorür durchtränkt und dann wurde mit warmer verdünnter Sodalösung gefällt, filtriert, mit Wasser, Alkohol, Äther gewaschen und getrocknet. Durch den Äther war noch nicht aller Alkohol verdrängt. Beide Flüssigkeiten wurden beim Trocknen zum Teil oxydiert, es machte sich etwas Geruch nach Aldehyd und Essigsäure geltend und ein Teil des Palladiumhydroxyduls wurde zu schwarzem Metall dadurch reduziert. Das Sägemehl enthielt also 0,1 gr metallisches Palladium, war somit 2 %ig Ich gab dasselbe in das Glasgefäss und 100 gr Sojabohnenölsäure mit der Jodzahl 137 hinzu.

Das Sojabohnenöl wird aus den Samen einer in China heimischen Papilionacee (Soja japonica) durch Auspressen gewonnen. Die daraus erhaltene Säure stellt ein gelbbraunes Öl dar.

Es wurde sodann, sowie bei den folgenden Versuchen mit Sägemehl, mittels eines Elektromotors gerührt, da der Heissluftmotor öfters defekt wurde. Rühren 250 Minuten, Temperatur 70°. Ruhe über Nacht Andern Tags wurde geöffnet. Konsistenz dicksalbenartig. Dann Rühren 6 Stunden Es wurde nach dem Abstellen 3 Stunden erkalten lassen, dann geöffnet. Konsistenz fest. Unten hatte sich der grösste Teil des palladinierten Holzmehls abgesetzt, darüber das Fett mit einem Stich ins Graue durch feinst verteiltes Holzmehl. Dasselbe wurde geschmolzen und durch die Porzellannutsche filtriert. Auf dem Siebboden war ein Stück Zellstoff aufgepresst, dann ein Filter. Das Fett filtrierte rasch und vollkommen klar. Das erstarrte Fett war kristallinisch, mittelhart und von schwachem Stich ins Gelbe. Es sinterte bei 44° T., schmolz bei 56° T. Die Jodzahl betrug 45,3.

Den Katalysatorrückstand gab ich nun in das Glasgefäss und 100 gr Rizinusölsäure mit der Jodzahl 84,3 hinzu.

Das Rizinusöl ist ein in absolutem Alkohol lösliches dickes Pflanzenfett Es besteht aus den Glyceriden der Ölsäure $C_{18}H_{34}O_3$ und geringen Mengen Stearin- und Dioxystearinsäure. Ferner enthält es

Isorizinolsaure und Sebacinsäure. Die Rizinusölsäure oder Rizinolsäure enthält als Oxysäure gleichzeitig eine Karboxyl- und eine Hydroxylgruppe. Die Jodzahl des Rizinusöls beträgt 84—84,5.

Rühren 360 Minuten. Öffnen des Autoklaven Das Fett war hart, aber noch nicht spröde. Die Rizinusölsäure muss nämlich zu hochschmelzender Oxystearinsäure reduziert werden. Deshalb neuerdings Rühren 390 Minuten. Ruhe über Nacht Andern Tags war das Fett ziemlich hart. Die untersten Schichten waren schwarz, die obersten grau Es wurde geschmolzen und durch dieselbe Vorrichtung wie beim letzten Versuch filtriert. Es filtrierte klar Das Fett erstarrte zu weissen, krystallinischen Massen. Die Jodzahl betrug 40,2

Der Katalysatorrückstand wurde sodann wieder in das Glasgefäss gegeben und hiezu 100 gr Tran mit der Jodzahl 140. Dann Rühren 465 Minuten Der Autoklav wurde geöffnet. Der Inhalt bildete eine breiige Masse. Rühren von Neuem 505 Minuten. Ruhe über Nacht. Die Masse war noch breiig von gelatinösem, grieseligem Aussehen. Der Geruch nach Tran war verschwunden, dafür machte sich ein anderer eigenartig unangenehmer Geruch geltend Nach dem Schmelzen wurde durch die vorher beschriebene Vorrichtung filtriert Ich bestimmte die Jodzahl = 90,5

Nachdem der Versuch so schlechte Resultate zeitigte, nahm ich an, dass in dem technischen Tran irgend welche Antikatalysatoren enthalten sind. Ich probierte jedoch nochmals eine Reduktion desselben, vermischte den zum kleinen Teil reduzierten Tran von Neuem mit dem Katalysator und rührte mittels Elektromotores 565 Minuten und Ruhe über Nacht. Öffnen des Apparates. Keine Veränderung in der Konsistenz des Trans. Neuerdings Rühren 525 Minuten und Ruhe über Nacht Am andern Tag wurde der Autoklav geöffnet. Keine Veränderung in der Konsistenz des Trans. Hiermit wurde ich in der Annahme von dem Vorhandensein eines Antikatalysators bestärkt. Ich filtrierte das Fett ab und wusch das palladinierte Holzmehl zur vollständigen Entfernung des Trans zuerst mit heissem Alkohol, dann mit Äther aus.

37. Reduktionsversuch mit palladiniertem Talk.

10 gr Talk wurden mit einer Lösung von 0,17 gr Palladiumchlorür in 7 ccm Wasser in einer Porzellanschale durchtränkt, mit verdünnter heisser Sodalösung versetzt und nach einiger Zeit filtriert Das Filtrat enthielt ganz minimale Spuren von Palladium. Sodann wusch ich mit Wasser, Alkohol und Äther, evakuierte, erwärmte zum Trocknen am Wasserbad und evakuierte nochmals. Hierauf gab ich das Präparat in das Glasgefäss und hiezu 200 gr Baumwollsamenöl Rühren mittels Heissluftmotors 165 Minuten. Ruhe über Nacht. Am andern Morgen wurde der Autoklav geöffnet. Inhalt salbenartig. Rühren von Neuem 360 Minuten. Ruhe über Nacht. Andern Tags geöffnet, dass Fett war hart Nach dem Schmelzen wurde dasselbe filtriert durch die beschriebene Vorrichtung. Es ging sehr langsam. Das Fett war grau durch colloidales Palladium bezw. feinst mitgerissenen palladinierten Talk Ich löste das Fett in Chloroform und verjagte dieses Das erstarrte Produkt war grau. Es sinterte bei 42° T, schmolz bei 49° T Die Jodzahl betrug 46,3.

38. Reduktionsversuche mit palladiniertem Baryumsulfat.

Ein Gemisch von 10,5 gr Baryumchlorid ($BaCl_2 \cdot 2H_2O$) und von 0,17 gr Palladiumchlorür löste ich in Wasser, erwärmte auf ungefähr 80° und gab eine Lösung von 14 gr Natriumsulfat ($Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$) mit einigen Tropfen Hydrazinhydrat hinzu. Metallisches Palladium überzog das ausfallende Baryumsulfat. Ich dekantierte wiederholt mit Wasser, wusch mit Alkohol und Äther und breitete auf einem Tonteller zum Trocknen aus Nach dem Trocknen auf dem Waserbad evakuierte ich Zuletzt zerrieb ich, trocknete mehrmals auf dem Wasserbad und evakuierte nochmals. 2 gr davon = 0,02 gr Palladium enthaltend versetzte ich mit 100 gr Baumwollsamenöl und rührte mittels Heissluftmotors 455 Minuten Ruhe über Nacht. Am andern Tag wurde der Autoklav geöffnet Der Inhalt war salbenartig. Abermals Rühren 285

Minuten Dann Ruhe über Nacht. Am andern Tag wurde geöffnet. Der Inhalt war steinhart. Es wurde wieder wie erwähnt filtriert. Das Baryumsulfat war aber so fein verteilt, dass es trotz dreimaligen Filtrierens vollständig durchs Filter ging. Deshalb löste ich einen Teil des Fettes in Chloroform, liess 12 Tage bis zur Klärung der Flüssigkeit absitzen und goss diese vom Bodensatz ab. Das Chloroform verjagte ich am Wasserbad. Das erkaltete Fett war hart und gelblichweiss. Es sinterte bei 38° T., schmolz bei 51° T Die Jodzahl betrug 36,4.

39. Reduktionsversuch mit palladinierter Buchenholzkohle.

10 gr feinst gepulverte Buchenholzkohle wurden mit einer Lösung von 0,17 gr Palladiumchlorür in 15 gr Wasser und 2 Tropfen verdünnter Salzsäure versetzt, hiezu warme verdünnte Sodalösung gegeben und nach einiger Zeit filtriert. Das Filtrat enthielt ganz geringe Spuren Palladium Es wurde mit Wasser, Alkohol und Äther gewaschen, getrocknet und evakuiert. Dann wurde der Katalysator in das Glasgefäss gegeben und hiezu 100 gr Baumwollsamenöl. Rühren mittels des Heissluftmotors 520 Minuten. Ruhe über Nacht. Am andern Tag wurde geöffnet. Das Fett, welches steinhart war, wurde geschmolzen und wie bisher filtriert. Es ging feinst verteilte Kohle mit durch die Filterplatte. Das Fett wurde in Chloroform gelöst, filtriert und auf dem Wasserbad das Lösungsmittel verjagt. Der Rückstand war immer noch grau gefärbt. Das reduzierte Fett sinterte bei 51° T, schmolz bei 56° T. Die Jodzahl betrug 29,1.

Ich gab nun den Katalysator abermals in das Glasgefäss und hiezu 100 gr Baumwollsamenöl Rühren 195 Minuten. Ruhe über Nacht. Am andern Morgen wurde geöffnet. Das Fett war hart. Es wurde wieder wie vorher behandelt, zuletzt in Chloroform gelöst und filtriert. Am Filter blieb feinste Kohle, doch hatte das erstarrte Fett immer noch ein schwach graues Aussehen. Es sinterte bei 42° T., schmolz bei 50° T. Die Jodzahl betrug 42,2.

Den Katalysatorenrückstand mischte ich nun mit 100 gr Rizinusöl und setzte in den Autoklaven ein Rühren mittels Heissluftmotors 160 Minuten Ruhe über Nacht. Andern Tags wurde geöffnet. Das Fett war bereits fest, doch noch nicht vollständig reduziert Deshalb abermaliges Rühren 205 Minuten. Am andern Morgen wurde geöffnet. Das Fett war sehr hart und spröde und hatte einen Stich ins Blaue. Es wurden verschiedene Lösungsmittel ausprobiert. In Benzol war es ganz schwer beim Erwärmen löslich, in Schwefelkohlenstoff fast gar nicht. Beim Erkalten kristallisierte es sofort wieder aus. Am Besten löste sich das Fett in Chloroform. Es wurde geschmolzen in der angegebenen Weise filtriert, was sehr rasch ging. Das Fett enthielt noch feinst verteilte Kohle Ich löste nun in Chloroform am Rückflusskühler, liess die Kohle absitzen, goss davon ab, filtrierte, destillierte das Chloroform ab und verdunstete es dann weiter auf dem Wasserbade in einer Schale. Das Fett war nun weiss mit einem Stich ins Gelbbraune. Es sinterte bei 64° T, schmolz bei 76° T. Die Jodzahl betrug 22,8

Den Katalysatorrückstand mischte ich nun abermals mit 100 gr Rizinusöl und rührte 480 Minuten. Ruhe über Nacht Andern Tags wurde geöffnet. Das Fett war steinhart und wieder blaustichig Es wurde filtriert, feinste Kohle ging mit durch die Filterplatte. Nach dem Behandeln mit Chloroform, Filtrieren etc. war es fast weiss. Es sinterte bei 45° T, schmolz bei 69° T. Die Jodzahl betrug 43,0.

Zum Katalysatorrückstand gab ich nun 100 gr Ölsäure II von gelbbrauner Farbe (Marke Kahlbaum). Rühren mittels Heissluftmotor 180 Minuten Ruhe über Nacht Am andern Tag wurde geöffnet. Die Konsistenz war die einer festen Salbe. Rühren 430 Minuten Ruhe über Nacht. Am andern Tag geöffnet. Konsistenz hart.

Ich hatte also bis jetzt im Verhältnis 1 . 5000 = 5000 Teile Fett, wenn auch nicht vollständig reduziert. Es wurde wie beschrieben, filtriert. Durch Kohle war die Säure etwas grau gefärbt. Ich extrahierte dieselbe im Soxhelett-Apparat mit Chloroform und filtrierte nochmals Am Filter blieb Kohle zurück. Dann destillierte ich das Chloroform zum

grössten Teil ab und erwärmte den Rückstand in einer Glasschale am Wasserbade bis zum vollständigen Verdunsten des Chloroforms, zuletzt evakuierte ich heiss. Die erstarrte Fettsäure war gelblichweiss Sie sinterte bei 55° T, schmolz bei 60° T. Die Jodzahl betrug 41,4.

Den Katalysatorrückstand liess ich nun mit einem Uhrglas bedeckt im Laboratorium 19 Tage stehen Alsdann wollte ich sehen, ob das Palladium noch wirksam sei nach 5 maliger Benutzung. Ich zerrieb deshalb, gab 100 gr Rizinusöl hinzu und setzte in den Autoklaven ein. Rühren mittelst Elektromotors 32 Minuten Ruhe über Nacht und den ganzen andern Tag nebst Nacht wegen Reparatur des Apparats Dann Rühren 580 Minuten Ruhe uber Nacht Am andern Tag Öffnen. Das Fett war steinhart Es wurde mit früher genannter Vorrichtung durch eine Celluloseplatte (Zellstoffplatte) abfiltriert. Das Fett war etwas grau. Es sinterte bei 49° T, schmolz bei 71° T. Die Jodzahl betrug 29,1.

Der Katalysator hatte bis jetzt ungefähr das 6000 fache reduziert Den Katalysatorenrückstand mischte ich nun mit 100 gr Lebertran und rührte mittels Elektromotors 630 Minuten. Ruhe über Nacht. Andern Tags wurde geöffnet Der Inhalt war dickflüssig. Der Geruch des Lebertrans war verschwunden und an seine Stelle ein eigentumlich unangenehmer getreten. Es wurde nun festgestelt, dass Tags zuvor einige Zeit die Führungsleine in falscher Richtung gedreht wurde und sich dadurch der Rührer ausgedreht hatte. Infolgedessen wurde 330 Minuten umsonst gerührt Neuerdings Rühren 450 Minuten. Ruhe über Nacht. Andern Tags geöffnet Der Inhalt war dickflüssig. Die palladinierte Kohle war nun doch schon ziemlich erschöpft; ich gab daher noch 4 gr 0,5 % palladinierte = 0,02 gr Palladium enthaltende Buchenholzkohle hinzu und rührte 475 Minuten. Ruhe über Nacht. Das Fett war steinhart mit muscheligem Bruch und wurde filtriert. Es war schwach grau, sinterte bei 36° T, schmolz bei 56° T. Die Jodzahl betrug 28,7.

Ich versetzte nun über Nacht Buchenholzkohle mit Soda und Alkohol, um bituminöse, brenzliche

Stoffe zu entfernen, wusch mit Wasser, Alkohol und Äther, gab aufs Wasserbad und dann in den Exsikkator zum Trocknen. 20 gr davon durchtränkte ich mit einer Lösung von 0,17 gr Palladiumchlorür in 25—30 gr Wasser und gab dann verdünnte Sodalösung hinzu. Nach einiger Zeit filtrierte ich. Die Kohle ist also 0,5 %ig. Dann wusch ich mit Wasser, Alkohol und Äther, erwärmte am Wasserbad und evakuierte Hierauf mischte ich 4 gr davon = 0,02 gr Palladium enthaltend mit 100 gr Baumwollsamenöl und rührte mittels Heissluftmotors 540 Minuten. Ruhe über Nacht. Am andern Tag geöffnet. Der Inhalt war salbenartig. Erhitzen 40 Minuten auf 90° T., dann Rühren 470 Minuten Ruhe über Nacht. Es wurde am andern Tag geöffnet. Der Inhalt war hart Nach dem Schmelzen filtrierte ich Feinste Kohle und colloidales Palladium gingen mit durchs Filter. Ich löste in Chloroform, filtrierte die Kohle ab etc. Das erstarrte Fett war etwas grau durch colloidales Palladium. Es sinterte bei 46° T., schmolz bei 54° T. Die Jodzahl betrug 39,9.

40. Reduktionsversuche mit palladinierter Blutkohle.

Ich zerrieb Blutkohle in einem Mörser, kochte mit Salzsäure, um Phosphate zu entfernen, dann mit Sodalösung, filtrierte, wusch mit Wasser, Alkohol und Äther und trocknete. Alsdann durchtränkte ich 5 gr mit einer Lösung von 0,17 gr Palladiumchlorür in 6 gr Wasser, fällte mit warmer, verdünnter Sodalösung und filtrierte. Das Filtrat enthielt noch etwas Palladium. Die 2 % palladinierte Blutkohle wusch ich mit Wasser, Alkohol und Äther, erwärmte am Wasserbade und evakuierte.

2 gr dieser palladinierten Blutkohle mischte ich mit 200 gr Baumwollsamenöl Rühren mittels Elektromotors 530 Minuten. Ruhe über Nacht Am andern Tage wurde geöffnet Der Inhalt war nur zum Teil reduziert. Abermals Rühren 435 Minuten. Ruhe über Nacht. Es wurde am andern Tag geöffnet, das Fett war hart Es wurde eine Probe von dem nun 16 Stunden reduzierten Fett entnommen, in Chloroform gelöst, filtriert und dieses am Wasserbad ver-

jagt. Das Fett sinterte bei 38° T., schmolz bei 49° T Die Jodzahl betrug 49,7. Die Hauptmenge wurde wieder geschmolzen, in den Autoklaven eingesetzt und gerührt 240 Minuten. Das geschmolzene Fett wurde dann durch den Porzellantrichter filtriert, der unten mit Asbest, darüber mit einer Filterplatte ausgekleidet war. Das Filtrieren ging unter Anwendung der Wasserstrahlpumpe sehr langsam und dauerte mehrere Stunden. Das Filtrat war anfangs etwas grau durch feinst verteilte Kohle, bald aber reinweiss Der Schmelzpunkt des 20 Stunden reduzierten Fettes betrug 53° T, es sinterte bei 42° T. Jodzahl 41,6.

Der Rest der palladinierten, noch nicht benutzten 2% Blutkohle, 3 gr = 0,06 gr Palladium enthaltend, wurde mit 100 gr Leinölsäure von der Jodzahl 174 versetzt und im Autoklaven reduziert.

Die Leinölsäure von hellbrauner Farbe ist als Glycerid im Leinöl enthalten Sie wird zuerst zu Ölsäure, dann zu Stearinsäure reduziert

Rühren mittels Elektromotors 275 Minuten. Ruhe über Nacht Andern Tags wurde geöffnet. Der Inhalt war salbenartig Abermaliges Rühren 355 Minuten Ruhe über Nacht. Am andern Morgen wurde geöffnet, der Inhalt war fest. Es wurde filtriert. Das durchlaufende Fett enthielt viel feinst verteilte Kohle bezw. colloidales Palladium. Eine kleine Probe des Fettes versetzte ich nun mit Aluminiumchlorid und Salzsäure unter Erwärmen und schüttelte Die untere wässerige Schicht war bräunlich gefärbt. Sie gab mit Hydrazinhydrat und Natronlauge eine schwarze Fällung, enthielt also Palladium, dann folgte eine schwarze Schicht von ausgeflockter Kohle, dann oben das bräunlichgelbe Fett, dem das Palladium entzogen war. Ich nahm nun genannte Manipulation der Palladiumentziehung an der Hauptmasse der reduzierten Fettsäure vor, indem ich längere Zeit am Wasserbade erwärmte. Die oben schwimmende Fettsäure liess ich sodann erstarren, trennte sie von der wässerigen Schicht, trocknete sie nach dem Abwaschen mit Wasser und zerbröckelte auf einem Tonteller. Hierauf extrahierte ich die Masse im Soxhelett-Apparat mit Chloroform, destillierte dieses ab und erwärmte den Rückstand in einer Porzellanschale auf dem Wasserbade

bis zur vollständigen Verflüchtigung des Chloroforms Die erstarrte Fettsäure bildete bräunglichgelbe Kristalle, sie sinterten bei 54°, schmolzen bei 65° T. Die Jodzahl betrug 30,3

Den Katalysatorrückstand = 3 gr 2%ige Blutkohle versetzte ich mit 117 gr technischem Olein. Rühren mittels Elektromotors 220 Minuten. Ruhe über Nacht. Am andern Tage wurde geöffnet. Es hatte keine Einwirkung stattgefunden. Um zu erfahren, ob in dem Olein irgend welche Antikatalysatoren enthalten sind, oder beim letzten Versuch eine zu grosse Menge Palladium in die reduzierte Fettsäure übergegangen war, gab ich nun zu dem Gemisch 6 gr frische 5%ige palladinierte Buchenholzkohle = 0,03 gr Palladium enthaltend hinzu.

Rühren 530 Minuten. Ruhe über Nacht. Am andern Tage wurde geöffnet. Es hatte wieder keine Einwirkung stattgefunden

Um nun zu sehen, ob das Olein antikatalytische Substanzen enthält, oder beim Autoklavenversuch durch irgendwelchen Zufall derlei Stoffe, z. B. Schmieröl sich dem Olein beimengten, prüfte ich dasselbe in der Schüttelente. Ich gab in dieselbe 2 gr 0,5 % palladinierte noch ungebrauchte Buchenholzkohle, leitete ätherfeucht Wasserstoff ein und saugte dann nach dem Verbinden mit der Bürette 3 gr Olein, das noch nicht beim Autoklavenversuch verwendet war, ein

Schütteln 142 Minuten bei Wärme und Druck. Ruhe über Nacht. Der Versuch wurde abgebrochen. Es sind im Ganzen 24,36 ccm Wasserstoff (korr) verbraucht worden. Ich liess nun 24 Stunden in Ruhe Es wurden noch 6,61 ccm (korr) verbraucht. Ich löste in Chloroform und verjagte dieses Der Rückstand war zum Teil etwas fest, zum Teil noch flüssig.

Jetzt probierte ich noch mit einem anderen Katalysatorträger, nämlich mit 2 gr 2%iger palladinierter Kieselgur Hiezu 5 gr Olein

Schütteln 19 Minuten = 7,2 ccm Absorption.. Druck 33 Minuten = weitere 8,6 ccm Druck und Wärme 53 Minuten = 28,2 ccm Ruhe über Nacht Es wurden 13 ccm + Vakuum absorbiert. Verbrauchter Wasserstoff der Bürette = 50,102 ccm (korr.) Neue Füllung. Vakuum = 4,4 ccm Wärme und Druck 46 Minuten = 9,6 ccm 24 Stunden Ruhe = 8,8 ccm (korr) Absorption. Nach weiteren 4 Tagen Ruhe = 34,65 ccm (korr.)

Das Produkt wurde in Chloroform gelöst. Nach dem Verjagen desselben war ein Teil des Rückstandes etwas fest, der andere noch flüssig. Die Absorption hatte also nur langsam stattgefunden Überhaupt ergab sich aus den beschriebenen Versuchen, dass sich helle Öle, wie Baumwollsamenöl, Rizinusöl etc. sehr leicht reduzieren lassen, nicht aber die dunklen Öle, wie das Olein, der Tran. Wahrscheinlich hat dies darin seinen Grund, dass die braunen Farbstoffe colloidal im Öl enthalten sind, das Palladium einhüllen und dieses dadurch wenigstens zum grössten Teil unwirksam wird.

Vorliegende Arbeit wurde S.-S. 1909 bis W.-S. 1910/11 während meiner Assistententätigkeit am pharmazeut.-chemischen Institut der Universität Erlangen im Privatlaboratorium des Herrn Professor Dr. C. Paal ausgeführt

---

Meinem hochverehrten Lehrer möchte ich auch an dieser Stelle für die liebenswürdige Unterstützung und für das wohlwollende Interesse an meinen Studien den herzlichsten Dank aussprechen.

Lebenslauf.

Ich Arthur Karl, geprüfter Nahrungsmittelchemiker, katholischer Konfession und bayerischer Staatsangehörigkeit, bin am 20. August 1879 zu München als Sohn des kgl. Bauamtmanns Joseph Karl und dessen Ehegattin Magdalena, geb. Weiss, geboren Nach Besuch der Volksschule zu München und Ansbach studierte ich am kgl. humanistischen Gymnasium St Stephan zu Augsburg und am kgl. Ludwigsgymnasium zu München bis zur 7. Klasse. Alsdann widmete ich mich dem Apothekerberufe und lernte Pharmazie in der Hofapotheke St. Afra zu Augsburg, woselbst ich von November 1898 bis September 1901 tätig war Ende September 1901 legte ich an der kgl Regierung zu Augsburg die ›Prufung der Apotheker-Gehilfen‹ ab Sodann konditionierte ich zwei Jahre in der Pauerschen Apotheke zu Traunstein und ein halbes Jahr in der Engelapotheke zu Rosenheim Nachdem ich Oktober 1903 bis April 1904 beim kgl 2 Inf -Reg zu Munchen als Einjährig-Freiwilliger unter der Waffe gedient hatte, bezog ich im Wintersemester 1904/05 als Studierender der Pharmazie die Universität München. Hier blieb ich bis incl Sommersemester 1905 Ab Wintersemester 1905/06 besuchte ich die Universität Erlangen und legte daselbst im Wintersemester 1906 die pharmazeutische Staatsprüfung mit Note I ab. Nun widmete ich mich dem Studium der Chemie und zwar anfänglich im Wintersemester 1906/07 und Sommersemester 1907 an der Universität München Daselbst diente ich zu gleicher Zeit ein halbes Jahr als einjährig-freiwilliger Militärapotheker und legte sodann eine sechswöchentliche Reserveübung als Unterapotheker ab Mit Beginn des Wintersemesters 1907/08 setzte ich mein chemisches Studium an der Univer-

sitat Erlangen fort und zwar arbeitete ich daselbst am pharmazeutisch-chemischen Laboratorium. Im Dezember 1907 wurde ich zum Oberapotheker der Reserve befördert Im Mai 1909 legte ich das Verbands-Examen und im Dezember 1909 die Prüfung als Nahrungsmittelchemiker mit Note I ab Vom 15 Juni 1909 bis zum 31 Dezember 1910 war ich als Unterrichtsassistent an der pharmazeutischen Abteilung des pharmazeutisch-chemischen Instituts der Universität Erlangen tätig Während genannter Zeit war ich daselbst mit vorliegender Arbeit beschäftigt Seit 1. Januar 1911 bin ich als Assistent am chemisch-analytischen Laboratorium und Nahrungsmittel-Untersuchungsamt der Stadt Hagen i W angestellt